CONTRIBUTION A L'ÉTUDE

DES

HUILES ESSENTIELLES

INSCRITES AU CODEX

Université de Montpellier. — Ecole supérieure de pharmacie

N° 116

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE
DES
HUILES ESSENTIELLES
INSCRITES AU CODEX

THÈSE

Présentée et publiquement soutenue à l'Ecole Supérieure de Pharmacie de Montpellier

Le Décembre 1919

PAR

J. DAUBIAN-DELISLE (A. ✠)

Pharmacien de 1re Classe

Lauréat (Médaille d'argent)

Préparateur de physique à l'Ecole supérieure de Pharmacie de Montpellier

Chargé d'expertise chimique près le Tribunal de Montpellier

Ex-Pharmacien-Chimiste de la Maison Méro et Boyveau (de Grasse)

Pharmacien-Major de 2e classe de complément

BIBLIOTHEEK RIJKS UNIV. LEIDEN

Pour obtenir le Diplôme de Docteur de l'Université de Montpellier

(MENTION PHARMACIE)

JURY : MM. MASSOL, Professeur, *Président*.
FONZES-DIACON, Profes. } *Assesseurs*.
FAUCON, Agrégé. }

MONTPELLIER
" L'ABEILLE " IMPRIMERIE COOPÉRATIVE
14, Avenue de Toulouse — Téléphone : 8-78
1919

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE MONTPELLIER

ADMINISTRATION

MM.	G. MASSOL (✻, I. P. ✿)	*Directeur.*
	H. FONZES-DIACON (✻, I. P. ✿).	*Assesseur.*
	E. IZARD (I. P. ✿)	*Secrétaire.*
	H. GOT (I. P. ✿).....	*Secrétaire honoraire.*

PROFESSEURS

MM.	L. COURCHET (I. P. ✿)	*Histoire naturelle des médicaments. Botanique.*
	G. MASSOL (✻, I. P. ✿).....	*Physique.*
	Ch. ASTRE (I. P. ✿)	*Chimie générale.*
	N.....	*Matière médicale.*
	N.....	*Pharmacie.*
	H. IMBERT (I. P. ✿).....	*Chimie analytique et Toxicologie.*
	H. FONZES-DIACON (✻, I. P. ✿).	*Chimie minérale.*
	A. ASTRUC (I. P. ✿)	*Pharmacie galénique et industrielle.*

CHARGÉS DE COURS

MM.	P.-J. TARBOURIECH (✻, I. P. ✿)	*Chimie biologique. Chimie organique.*
	M.-A. FAUCON (A. ✿)	*Hydrologie. Hygiène.*
	A. JUILLET (A. ✿).....	*Zoologie.*
	MOYE, prof. Fac. Droit (I. P. ✿)..	*Législation pharmaceutique.*
	CANALS, préparateur.....	*Botanique cryptogamique.*

AGRÉGÉS

MM. L. GAUCHER (I. P. ✿).
P.-J. TARBOURIECH (✻, I. P. ✿).
A. FAUCON (A. ✿).
A. JUILLET (A. ✿).

CHEFS DES TRAVAUX PRATIQUES

MM.	M.-A. FAUCON (A. ✿).....	*Physique.*
	A. JUILLET (A. ✿).....	*Histoire naturelle.*
	FARRÉ (A. ✿).....	*Chimie et Pharmacie.*

NOTA. — L'École de Pharmacie n'accepte la responsabilité d'aucune des opinions émises par les candidats dans les Thèses ou Synthèses qui lui sont présentées.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE

DES

HUILES ESSENTIELLES

INSCRITES AU CODEX

INTRODUCTION

Le Codex français de 1884 n'accordait qu'une place des plus restreintes à l'étude des essences, et les indications bien vagues qu'il donnait à leur sujet étaient insuffisantes pour reconnaître les fraudes les plus grossières dont elles pouvaient être l'objet.

Les principales pharmacopées étrangères dans leurs éditions parues après la nôtre, telles que la pharmacopée anglaise « British pharmacopoeia de 1898 », la pharmacopée allemande, 4e édit., « Arzneibuch für das deutsche Reich, vierte Ausgabe, Berlin 1900 », ont consacré des articles intéressants aux huiles, et parmi celles-ci aux huiles essentielles, et fixé notamment les limites entre lesquelles peuvent varier les constantes physiques et chimiques propres à chacune d'elles.

Il était temps qu'une nouvelle édition du Codex ou un supplément vienne modifier l'étude de cette question, et

le Codex de 1908 ayant donné droit de cité au polarimètre a comblé la fâcheuse lacune que présentait notre dernière édition. Il a évité l'écueil auquel ont touché les pharmacopées citées précédemment, même dans leur dernière édition de 1911, de grouper sous la même rubrique d'huiles, les huiles grasses de nature relativement simple et homogène (glycérides d'acides gras et des acides de la série oléique) et les huiles essentielles dont la constitution est si dissemblable et si complexe, et sous le titre général d'essences, huiles volatiles, olea etherea, il décrit d'une façon succincte mais suffisante les procédés généraux d'obtention des essences (distillation et expression).

Dans le même chapitre, sous la rubrique essai, il indique les caractères auxquels doit répondre toute essence pour être reconnue exempte de falsification, soit par une huile fixe, soit par de l'alcool.

Bien que l'on puisse faire des réserves sur la difficulté de reconnaître, de cette façon, la présence de faibles quantités d'huile fixe, ces essais me paraissent très utiles dans le cas d'addition en quantité notable de ces substances.

Le Codex ajoute aussi quelques lignes au sujet de la conservation des essences et je ne saurais trop engager mes confrères à suivre à la lettre ses prescriptions. L'emploi de flacons bien bouchés, tenus à l'abri de l'air et de la lumière, est absolument indispensable. En effet, presque toutes les essences contiennent en plus ou moins forte proportion des terpènes qui possèdent la fâcheuse propriété de se résinifier très facilement par oxydation à l'air ou à la lumière, et seules les essences déterpénées dont l'usage se répand de plus en plus dans

la pratique pharmaceutique résistent beaucoup mieux à ce facteur d'altération.

L'essence d'amande amère est une des rares essences ne contenant pas de terpènes, mais dans celle-ci l'aldéhyde benzoïque est d'une conservation encore plus difficile, l'oxydation le transformant avec la plus grande rapidité en acide benzoïque.

Je crois utile de conseiller, pour contrarier l'action oxydante que peut exercer l'air dans des récipients bouchés mais en vidange, de se servir toujours de flacons presque complètement pleins, en logeant l'essence dans des flacons de capacité de plus en plus faible au fur et à mesure de sa consommation, ou de combler par des perles en verre le vide laissé dans le flacon par l'essence employée.

En aussi peu de place, la commission de rédaction du Codex a su indiquer, en termes très heureux, les caractères généraux propres aux essences. Il aurait été préférable, à mon humble avis, qu'elle ne s'en tînt pas là et qu'au lieu de passer immédiatement à l'étude des essences en indiquant avec tous les détails nécessaires le dosage des principaux constituants chimiques, quand l'occasion se présente, elle consacrât quelques pages à l'exposé rapide des méthodes générales de dosage des principaux constituants. Il pourra m'être objecté que le Codex n'est pas un traité d'analyses ; mais, puisque des méthodes analytiques seront indiquées toutes les fois qu'au cours de l'étude d'une essence il sera prescrit de procéder à tel ou tel dosage, il serait, me semble-t-il, préférable de grouper ces méthodes en un très court chapitre placé à la suite des deux pages consacrées aux données générales dont nous venons de parler.

Avant d'aborder l'étude particulière de chaque essence,

ne vaudrait-il pas mieux indiquer dans un chapitre spécial la façon de doser les éthers, au lieu de donner le mode de dosage à l'article essence de bergamote et de prier le pharmacien qui veut doser les éthers dans une essence de lavande de se rapporter à ce qui a été dit au sujet de ce dosage dans l'essence de bergamote? Pourquoi indiquer deux façons d'opérer pour doser les phénols dans les essences de thym et de girofle? La solution de potasse à 5 p. 100 prescrite pour le dosage de l'eugénol, celle de soude à 10 p. 100 préconisée pour le dosage du thymol et du carvacrol ont le même but: soustraire le phénol à un volume d'essence connu mis en expérience pour former un phénate alcalin soluble. Par différence entre le volume employé et le volume d'essence qui surnagera la solution alcaline, nous pourrons déduire la teneur en phénol.

Nous verrons que l'emploi de la solution de soude à 5 p. 100 dans le cas de l'essence de thym, ramenée à 3 p. 100 dans le cas de l'essence de girofle, nous permettra de procéder aux dosages des phénols dans ces essences. Je recommanderai aussi d'employer pour les dosages des phénols une façon d'opérer identique; je n'ai jamais trouvé de différence dans mes nombreux dosages de phénols dans l'essence de thym, en introduisant d'abord l'essence puis la solution alcaline, ou en versant en premier lieu la solution de soude et ensuite l'huile essentielle.

Les quelques exemples que je viens de donner montrent bien, me semble-t-il, l'intention qui m'a guidé dans le choix de ce sujet. J'ai voulu, cherchant à faire bénéficier mes confrères des résultats que j'ai accumulés pendant cinq ans passés comme pharmacien-chimiste dans une usine d'essences et matières premières pour

la parfumerie, apporter aux données du Codex un complément basé sur une documentation sérieuse et des résultats personnels de nombreuses analyses.

J'ai laissé de côté l'étude des très nombreuses essences que j'eus l'occasion de manipuler, et même l'étude de toutes celles inscrites dans les pharmacopées étrangères, pour limiter mon travail aux seules essences inscrites dans le Codex français. A l'occasion de l'examen de certaines d'entre elles je mentionnerai cependant, en rappelant leurs caractères généralement admis, un certain nombre d'essences telles que celles d'aspic, de bois de rose, de palmarosa, de géranium, de bois de cèdre, qui ne figurent pas sur notre pharmacopée mais servent d'agents de falsification. Je ne ferai pas mention des produits, figurant au Codex, retirés des huiles essentielles naturelles, tels que : le camphre, l'isosulfocyanate d'allyle, le salicylate de méthyle, le thymol, le menthol et l'eucalyptol, composés chimiques nettement définis dont les caractères sont bien fixés.

J'ai divisé ce travail en deux parties d'un développement très inégal, la première relative aux méthodes analytiques dont je conseille l'emploi, la seconde consacrée à l'étude particulière de chacune des dix-huit huiles essentielles inscrites au Codex.

La première partie, plus courte, est divisée en deux chapitres : le premier réservé aux essais physiques, le second aux essais chimiques.

Je limiterai l'étude des essais physiques à la détermination de la densité, de la déviation polarimétrique et de la solubilité dans l'alcool éthylique à différents degrés de concentration et ne mentionnerai systématiquement pas d'autres essais physiques également intéressants, tels que la détermination de l'indice de réfraction, de

la viscosité et du point d'ébullition qui ne figurent pas généralement dans les données portées au Codex.

Dans le deuxième chapitre, je rappellerai les méthodes générales et les précautions à prendre pour doser les acides, les éthers et les alcools par la détermination de l'indice de saponification à froid, à chaud ou après acétylation, les aldéhydes par leur solubilité dans une solution de bisulfite de soude et les phénols par leur solubilité dans une solution alcaline.

La deuxième partie de mon travail présentera un développement beaucoup plus considérable.

Au lieu de suivre la classification botanique en familles naturelles qui aurait rapproché des essences fort éloignées au point de vue chimique, telles que l'essence de rose et celle d'amande amère, j'ai préféré adopter la classification en familles chimiques préconisée dans son important ouvrage sur les huiles essentielles par M. Charabot, le plus éminent de nos chimistes français qui se soit occupé de la chimie des parfums.

Cette classification me conduit à grouper ces essences en six familles, qui formeront six chapitres de ce travail :

1° Famille des alcools. — C'est la famille la plus largement représentée. Les essences dont l'élément principal est un alcool ou un éther sont : les essences de bergamote, de lavande et de néroli, toutes trois ayant comme principal constituant le linalol ou son éther acétique, l'essence de rose rattachée au géraniol, celle de menthe au menthol, celle de santal au santalol.

2° Famille des aldéhydes. — A cette famille se rattachent : l'essence d'amande amère constituée presque entièrement par l'aldéhyde benzoïque, celle de cannelle qui renferme une proportion élevée d'aldéhyde cinnamique, celles de citron et d'orange rattachées à cette fonc-

tion, car, bien que les terpènes entrent pour plus de 90 p. 100 dans leur constitution, c'est à la présence du citral et du citronellal que doit être estimée leur valeur.

3° Famille des cétones. — Cette famille est représentée par l'essence de romarin rattachée au groupe du camphre.

4° Famille des phénols. — Elle a des représentants de plusieurs groupes de cette fonction. L'essence de thym représente le groupe du thymol et du carvacrol, l'essence de girofle le groupe de l'eugénol, les essences d'anis et de badiane celui de l'anéthol.

5° Famille du cinéol. — Elle est représentée par l'essence d'eucalyptus.

6° Famille des terpènes et des sesquiterpènes. — Les essences de genièvre et de térébenthine représentent cette dernière famille.

Avant d'entreprendre l'étude détaillée des diverses parties du plan que je viens d'exposer, qu'il me soit permis de remercier MM. les professeurs Massol, Fonzes-Diacon et Faucon d'avoir bien voulu me faire l'honneur de composer le jury qui juge ce travail.

Je n'oublierai jamais que le peu que je sais, je le dois à mon président de thèse, M. le professeur Massol, Directeur de l'Ecole supérieure de pharmacie, qui me fit l'honneur de me choisir comme préparateur en 1901 et m'apprit à travailler pendant les huit années que je servis dans l'enseignement comme préparateur de sa chaire. Il a toujours été pour moi un maître aussi dévoué qu'indulgent, et après mon départ de l'Ecole m'aida de ses précieux conseils toutes les fois que j'eus recours à son obligeance. Je suis heureux de pouvoir

aussi le remercier de m'avoir rappelé dans l'enseignement pour reprendre, à ses côtés, mon ancienne place de préparateur et de lui dire que je tâcherai de mériter la confiance qu'il vient de me témoigner, en le secondant autant que mes modestes moyens me le permettront.

J'avais toujours trouvé l'accueil le plus bienveillant auprès de M. le professeur Fonzes-Diacon. Il m'accueillit d'une manière plus bienveillante encore quand, au retour des armées, j'eus l'honneur de travailler sous ses ordres dans son laboratoire devenu le laboratoire central militaire d'analyses de la 16e Région. C'est toujours avec plaisir que je me rappellerai le passage trop court que je fis dans ce service où, sous sa haute direction, je repris le goût du travail scientifique.

J'éprouve également le plus grand plaisir de dire à M. le professeur Faucon combien je suis heureux de redevenir son collaborateur. J'avais eu, il y a dix-huit ans, le plaisir de lui succéder comme préparateur de physique et de le seconder prendant huit ans pour la préparation des travaux pratiques relatifs à cet enseignement. J'ai conservé le souvenir le plus agréable de cette époque déjà lointaine, n'ayant garde d'oublier l'amabilité que M. Faucon m'avait témoignée. Ce fut aussi aimablement qu'il voulut bien s'intéresser à mon travail et me prodiguer ses judicieux conseils au cours de sa rédaction.

Je me fais un devoir de prier MM. les professeurs Massol, Fonzes-Diacon et Faucon, qui se montrèrent toujours si bienveillants à mon égard, de vouloir bien accepter mes plus sincères remerciements et l'expression de ma plus vive reconnaissance.

PREMIÈRE PARTIE

MÉTHODES ANALYTIQUES

CHAPITRE PREMIER

ESSAIS PHYSIQUES

Densité

Les méthodes pratiques pour déterminer cette constante sont nombreuses. Je me bornerai à rappeler les suivantes :

1° Méthode des densimètres.
2° Méthode des balances aréothermiques.
3° Méthode de la pipette graduée.
4° Méthode du flacon.

1° Méthode des densimètres

Les densimètres, dont l'emploi était presque universel dans l'industrie, ne jouissent plus depuis quelques

années de leur faveur ancienne. Sur les lieux de production cependant, ils sont encore d'un usage courant ; c'est ainsi par exemple que, pour éviter la falsification de l'essence de lavande par celle d'aspic dont la densité est supérieure à 0,900, la prise de densité au densimètre sert de base de transaction entre l'acheteur et le petit distillateur.

Le pharmacien aurait besoin, pour déterminer avec une approximation suffisante la densité des essences inscrites au Codex, de nombreux densimètres. La densité de l'essence d'orange oscillant aux environ de 0,850, celle de l'essence de girofle étant voisine de 1,060, il ne pourrait déterminer assez exactement la densité des essences inscrites au Codex, qu'en ayant six densimètres correspondant aux densités comprises entre 800 et 1,100, chacun d'eux donnant les indications pour un intervalle de 50 unités de la troisième décimale.

Une seconde raison du rejet de leur emploi est la nécessité d'avoir à sa disposition un volume relativement considérable pour déterminer cette constante. Les densimètres d'un usage courant sont un peu volumineux et ne peuvent se mettre facilement en position d'équilibre que dans des éprouvettes d'environ 250 centimètres cubes de capacité. On pourrait, me semble-t-il, obvier à cet inconvénient en se servant de petits densimètres analogues aux uromètres de Niemann et de Blarez, qui présenteraient, en outre, l'avantage d'indiquer en même temps la température du milieu.

2° Balance aréothermique

Le modèle de balance le plus couramment employé est celui de Westphal. Je crois inutile de donner d'abondants détails sur sa description. Je rappellerai seulement qu'avant d'entreprendre une série de déterminations il est nécessaire de se rendre compte de la justesse de cet instrument, en opérant de la façon suivante : Le flotteur étant plongé dans la petite éprouvette remplie d'eau distillée, on fera équilibre à la poussée qu'il subit de la part de ce liquide, soit en plaçant le cavalier compensateur au crochet où l'on attache le flotteur, soit, ce qui me paraît préférable, afin d'éviter le heurt du cavalier sur l'éprouvette, en mettant à cheval deux cavaliers du même poids sur deux divisions formant le total de 10, de préférence la première et la neuvième.

La pointe métallique terminant le contre-poids doit, dans ces conditions, s'arrêter en face du 0 du cadran. S'il n'en est pas ainsi, on agira sur la vis molletée du trépied jusqu'à ce que cette position soit obtenue. L'appareil étant ainsi réglé, la détermination de la densité n'offre aucune difficulté. Le flotteur occupant un volume de 5 à 6 centimètres cubes, on opère avec une éprouvette de 10 centimètres cubes environ, et il suffit de quelques centimètres cubes pour cette opération.

Il existe cependant un modèle de balance, la balance aérothermique de Reimann, dont le flotteur ne déplace qu'un centimètre cube et renferme, malgré son faible volume, un petit thermomètre gradué de +5° C. à +25° C. permettant de déterminer la température à un degré près.

Ce flotteur est accroché à un plateau sur lequel on place la somme de poids nécessaire pour compenser la poussée. Cette somme de poids représente la densité.

3° Méthode de la pipette graduée

C'est le procédé le plus simple et qui s'adapte à tous les cas. Il ne nécessite pas un outillage spécial : une pipette à deux traits de 5 ou de 10 centimètres cubes et une balance sensible à 5 milligrammes suffisent. Il est nécessaire que cette pipette soit bien sèche ou soit rincée à l'alcool si elle a servi récemment au prélèvement d'une solution aqueuse. Avant de remplir la pipette on aura soin de la rincer avec quelques centimètres cubes de l'essence à analyser ; connaissant le volume d'essence, on déterminera le poids. Le poids divisé par le volume donnera la densité.

4° Méthode du flacon

Dans le cas où l'on ne dispose que de moins d'une dizaine de centimètres cubes d'essence, la méthode du flacon permet de déterminer rigoureusement cette constante. On opérera au moyen de petits flacons de 2 à 6 centimètres cubes de capacité, et je ne saurais trop conseiller, pour la rapidité de l'opération, d'employer constamment la double pesée.

Un poids fixe P sera placé sur un des plateaux de la balance et le flacon lui fera équilibre à l'aide d'une somme de poids p. Nous noterons sur notre carnet de tares :

Flacon n° X (vide) P..... p
— — (plein d'eau à 15°) P..... p'
Volume..... $p - p'$

Avant de remplir le flacon de l'essence à examiner, il sera nécessaire de le rincer à l'alcool ainsi que son bouchon, puis à l'aide de quelques gouttes de l'essence.

Le flacon placé sur un plan horizontal sera rempli d'essence au ras du goulot, en ayant soin de ne pas emprisonner de bulles d'air. Le niveau du liquide s'élèvera au-dessus du trait de repère et on le ramènera à ce trait en aspirant l'excès au moyen d'un tortillon de papier filtre. Le flacon rempli d'essence étant porté sur le plateau de la balance, il faudra, pour faire équilibre au poids P placé sur l'autre plateau, une somme de poids p'' et la densité sera donnée par la formule

$$D = \frac{p - p''}{p - p'}$$

Comme p et p' sont déterminés une fois pour toutes, la prise de densité ne nécessitera qu'une seule pesée qui nous donnera p''.

La densité déterminée, nous noterons avec soin la température à laquelle l'opération a été effectuée. Les essences présentent en effet un coefficient de dilatation élevé, la variation du poids spécifique étant sensiblement de 0,0008 par degré, ainsi que le disent Jeancard et Satie (1).

J'ai vérifié très souvent sur des essences de toute nature la valeur de ce coefficient et adopté ce chiffre moyen de 0,0008, après avoir constaté qu'il n'a jamais été ni supérieur à 0,0009, ni inférieur à 0,0007.

Le calcul à effectuer pour ramener à + 15° C. la lec-

(1) Jeancard et Satie. — Abrégé de la chimie des parfums, p. 21.

ture d'une densité prise à t degré centigrade sera excessivement simple : la densité à + 15 sera la densité lue à la température du moment à laquelle on ajoutera le facteur correctif $(t - 15)$ 0,0008.

Si t est supérieur à 15, ce facteur sera additif ; si t est inférieur à 15, il sera négatif.

Par exemple, si une essence de lavande présente une densité de 0,881 à + 20° C., sa densité à + 15 sera 0,881 + (20 — 15) 0,0008 = 0,885.

Déviation polarimétrique

Les essences agissent généralement sur le plan de la lumière polarisée. Les limites entre lesquelles peut varier leur déviation polarimétrique ont été généralement fixées par le Codex, mais dans quelques cas fort intéressants cependant, l'essence de lavande, par exemple, notre pharmacopée a commis l'omission regrettable de ne pas en faire état. Dans d'autres cas, au contraire, l'essence d'amande amère, par exemple, elle n'a pas oublié de mentionner que l'essence devrait être inactive, indication très utile, car toute activité polarimétrique décèle une falsification.

L'appareil le plus généralement employé pour déterminer l'angle de déviation d'une essence est le polarimètre Laurent, mais tous les appareils à pénombre qui peuvent se trouver dans le laboratoire d'un officine peuvent être utilisés.

Je conseille vivement de n'employer pour procéder à à cet examen que des tubes en verre montés dans une armature de cuivre. Ces tubes ont généralement leurs

bords rodés recouverts directement par le galet obturateur. Dans ce but, on peut se servir de tubes dont les bonnettes obturatrices à fermeture à baïonnette sont munies de ressorts assurant la tension des galets, ou, ce qui me paraît préférable, de tubes dans lesquels l'obturation du galet est obtenue par quatre tiges latérales extérieures placées deux par deux dans deux plans perpendiculaires.

L'emploi de tubes à cavité centrale métallique n'est pas à conseiller, car le métal s'imprègne énergiquement de l'odeur de l'essence et doit être nettoyé très minutieusement à l'alcool dès que l'examen polarimétrique est terminé, pour éviter qu'il ne communique l'odeur de cette essence à toute autre essence examinée ultérieurement. Si cependant de pareils tubes étaient employés, il faudrait, comme ils présentent généralement une fermeture à vis, ne pas se servir de caoutchouc pour protéger la place terminale, car la plupart des essences attaquent cette substance qui devrait toujours être remplacée par un anneau de cuir (1).

L'essence à examiner devra présenter une limpidité parfaite. Si elle offre un léger louche dû quelquefois à des gouttelettes d'eau en suspension, elle sera filtrée et, si le trouble persiste, elle sera additionnée de quelques grammes de sulfate de soude anhydre et filtrée après agitation. Le sulfate anhydre fixera l'eau en se transformant en sulfate de soude hydraté et la limpidité de l'essence sera toujours obtenue.

Pour inclure l'essence limpide dans sa gaine de cristal, nous devrons avoir à notre disposition un jeu de tubes de diverses longueurs, certaines essences très colorées,

---

(1) Oskar Simon.—Manuel de laboratoire pour l'industrie des parfums, p. 2.

telles que celles de bergamote ou de thym, ne pouvant être examinées que sous de faibles épaisseurs. Ordinairement l'essence, ainsi que le prescrit le Codex, sera examinée dans un tube de 100 millimètres. (Dans le cas de l'essence de bergamote, le Codex prévoit l'emploi d'un tube de 50 millimètres.) Pour l'observation polarimétrique de certains échantillons fortement colorés, il sera préférable de se servir d'un tube de 20 millimètres. Lorsque l'essence est peu colorée et peu active, essence d'amande amère, d'anis, de badiane, par exemple, on aura intérêt, pour plus de précision, à se servir du tube de 200 millimètres, d'un emploi beaucoup plus répandu.

Avant d'entreprendre un examen, le tube polarimétrique devra être rincé à l'alcool à 95°, séché à l'aide d'un tortillon de papier filtre, imprégné de quelques gouttes de l'essence à examiner, égoutté, et ce n'est qu'après cette série d'opérations plus longues à énumérer qu'à effectuer, qu'il pourra être rempli du liquide à examiner. L'angle de déviation observé, et la température déterminée, l'essence qui, en prenant les précautions indiquées, n'aura pu être souillée de produits étrangers, pourra être recueillie et versée dans son flacon d'origine et le tube sera à nouveau nettoyé à l'alcool, à moins qu'il ne doive servir immédiatement à l'examen d'un échantillon d'essence de même nature.

Je n'insisterai pas, ainsi que je l'ai fait précédemment en étudiant la prise des densités, sur la nécessité de déterminer très exactement la température au moment de l'observation polarimétrique, car, ainsi que le dit Gildemeister (1), les variations du pouvoir rotatoire sont plus grandes d'un échantillon à l'autre que celles qui

(1) Gildemeister. — Les huiles essentielles, 2e édition, p. 603.

résultent d'une différence de quelques degrés de température.

En effet, même pour les essences à pouvoir rotatoire élevé, la variation n'est pas assez considérable pour entrer en ligne de compte. Je rappellerai à ce sujet que M. Charabot, en étudiant les variations de cette détermination dans l'essence de citron (1) et dans l'essence d'orange (2), a obtenu les résultats suivants :

Pour l'essence de citron,

Déviat. ($l = 100^{mm}$) à $+10°$ C. $= +63°59'$ } diff. p. $1°$ C. $= 9'$
id. à $+20°$ C. $= +62°29'$ }

id. à $+30°$ C. $= +61°11'$ } diff. p. $1°$ C. $= 8'2$

Pour l'essence d'orange,

Déviat. ($l = 100^{mm}$) à $+10°$ C. $= +99°42'$ } diff. p. $1°$ C. $= 14'5$
id. à $+20°$ C. $= +97°17'$ }

id. à $+30°$ C. $= +95°05$ } difl. p. $1°$ C. $= 13'2$

J'ai essayé de tirer de ces conclusions une règle générale en établissant le rapport entre la déviation à $+20°$ et la moyenne de la différence de déviation observée entre $+10°$ et $+30°$.

Les chiffres trouvés ont été :

Pour l'essence de citron $\frac{62,29}{8,6} = 7,2$

Pour l'essence d'orange $\frac{97,7}{13,85} = 7,0$

Il semblerait résulter que l'on peut évaluer à une minute environ par degré de température la correction à faire subir pour la ramener à 20° C., à la détermina-

(1) Charabot, Dupont et Pillet. — Les huiles essentielles et leurs principaux constituants, p. 268.

(2) Id., *ibid.*, p. 272.

tion polarimétrique d'une essence dont le pouvoir rotatoire serait de 7° P.

Les résultats de nos expériences personnelles consignés ci-dessous ont confirmé cette interprétation.

Nature de l'essence	Température en degrés C.	$l = 100$ mm	Différence	Moyenne par degré	Rapport entre la déviation à 20° et la différ. moy. p. degré
Térébenthine . .	20 26	— 29°50' — 29°26'	24'	4'	7,3
Menthe poivrée.	20 27,5	— 27°30' — 27°00	30'	4'	6,8
Lavande.	20 27	— 6°16' — 6°10	6'	0'85	7,2

Je me permets, en conséquence, de conseiller d'avoir recours à la formule suivante pour ramener à 20° C. le pouvoir rotatoire d'une essence déterminée à t différent de 20°.

$$\alpha_D{}^{20} = \alpha_D t + \frac{\alpha_D \text{ minutes } (t - 20)}{7} = \alpha_D t \left[1 + \frac{(t - 20) \text{ minutes}}{7} \right]$$

Le deuxième membre de la parenthèse sera positif si t est > 20 et négatif si t est < 20.

Nous voyons que la correction à faire subir à la lecture α_D du fait de la température ne sera pas considérable et, en plus des essences d'orange et de citron pour lesquelles la prise de température ne devra pas être négligée, je ne conseillerai la détermination de température que pour l'essence de santal dont le pouvoir rotatoire ne varie qu'entre des limites assez étroites d'un échantillon à l'autre.

Détermination de la solubilité dans un alcool de titre donné

La solubilité est une constante qui varie fort peu avec la nature de l'essence, mais qui n'offre pas toujours le critérium que le Codex paraît lui attribuer. Pour ne citer qu'un exemple typique, les essences de lavande les meilleures ne sauraient être admises si l'on suivait à la lettre les prescriptions de notre pharmacopée. En effet, les essences de lavande de premier choix (obtenues par distillation rapide à la vapeur) dont la teneur en éthers est supérieure à 40 p. 100 et parfois à 50 p. 100 ne sont jamais solubles dans 3 parties d'alcool à 70° et exigent parfois 5, 6 et même 8 volumes de ce dissolvant, tandis que les essences titrant de 30 à 35 p. 100 d'éthers sont toujours solubles dans cette proportion d'alcool.

La solubilité étant fonction de la température, il sera nécessaire d'opérer toujours à une température d'environ + 20° C.

La détermination de cet essai est une opération facile, rapide et qui ne nécessite pas un outillage spécial.

Mode opératoire. — Pour procéder à cette opération, on trouve dans le commerce des tubes de divers modèles. Les plus pratiques, à mon avis, sont les tubes à bec d'une quinzaine de centimètres cubes de capacité, gradués par demi-centimètre cube de 0 à 10 centimètres cubes.

On introduira l'essence, goutte à goutte, sans toucher aux parois du tube, et, si quelque goutte a glissé le long

de la paroi, on s'arrêtera pendant une minute de verser quand, en examinant le tube tenu bien verticalement à hauteur de l'œil, le plan horizontal tangent au ménisque formé par l'essence dans le tube se trouvera à un millimètre environ du plan passant par le trait gradué ; après ce temps, on affleurera exactement au trait par l'addition d'une à deux dernières gouttes d'essence. Pour ajouter l'alcool dont le titre devra toujours être soigneusement vérifié, point n'est besoin d'user de pareilles précautions car il faut agiter soigneusement le tube après chaque addition de 2 à 3 dixièmes de centimètre cube.

J'ajouterai, au point de vue pratique, que, l'opération terminée, le tube devra être soigneusement rincé à l'alcool à 95° et mis à égoutter.

Remarque. — L'addition d'essences peu solubles et employées seules (essences de térébenthine, de bois de cèdre, terpènes d'essences déterpénées, entraîne la plupart du temps une solubilité défectueuse qui peut mettre l'acheteur sur la voie d'une falsification. Ce n'est pas, à l'heure actuelle, le cas général et il arrive plus souvent que le falsificateur, en compensant l'addition d'une essence peu soluble par une autre essence plus soluble ou des éthers artificiels, peut obtenir la solubilité prescrite dans un certain volume d'alcool de titre donné. L'équilibre est dans ce cas très souvent instable et ne résiste pas à une addition plus considérable du dissolvant.

CHAPITRE II

ESSAIS CHIMIQUES

Les essences renferment de nombreux composés chimiques dont le dosage précis serait long et difficile sans offrir un intérêt immédiat, et je peux résumer à deux les méthodes pratiques générales qui permettront de déterminer avec une précision suffisante la proportion des constituants qui nous intéressent dans notre étude.

Ce sont :

1° Un titrage acidimétrique qui permettra de doser les acides, les éthers et les alcools.

2° Un dosage volumétrique qui permettra de doser la teneur en aldéhydes ou en phénols par différence entre le volume de l'essence mis en expérience et celui de l'essence restant après absorption de ces éléments par une solution appropriée.

A. — Dosage des acides, des éthers et des alcools

Les essences peuvent renfermer soit des acides qui pourront être dosés directement par une solution alcaline,

soit des éthers dont le radical acide sera mis en liberté et fixé par la potasse en procédant à une saponification à chaud par la potasse alcoolique, soit des alcools qui pourront être éthérifiés par l'anhydrique acétique, puis dosés par saponification.

Ces trois dosages se ramènent à la détermination du nombre de milligrammes de potasse fixés par gramme d'essence.

Dosage des acides

Le dosage des acides dans les essences n'est pas prescrit par le Codex, mais je ne saurais trop insister sur la nécessité de procéder toujours à cette opération dans le cas où l'essence rougirait nettement le papier de tournesol.

En général, ainsi que le dit Gildemeister (1), les essences, à moins d'être anciennes et en partie résinifiées, ne doivent renfermer que très peu d'acides libres ; mais il sera bon de ne pas se borner à la détermination de l'indice de saponification et de fixer séparément les indices d'acidité et d'éther, car on a constaté parfois qu'en vue de l'accroissement de leur teneur apparente en éthers, certaines essences auraient été additionnées d'acides libres.

Je conseille d'employer le mode opératoire suivant qui m'a toujours donné d'excellents résultats : peser exactement dans un vase à saturation 2 grammes d'essence environ, ajouter 10 centimètres cubes d'alcool à 95°, cinq gouttes de solution alcoolique de phénolphtaléine

(1) Gildemeister. — Les huiles essentielles, p. 615.

au 1/100 et verser la solution de potasse alcoolique décinormale jusqu'à virage au rouge.

L'acidité est exprimée en milligrammes de potasse nécessaires pour neutraliser 1 gramme d'essence.

Dosage des éthers et des alcools

Pour procéder au dosage des éthers et des alcools, le Codex, pour plus de facilité dans les calculs, prescrit l'emploi de solution alcoolique normale de potasse et de solution aqueuse normale d'acide sulfurique, mais les pharmaciens qui possèdent plus souvent des solutions demi-normales pourront employer ces solutions.

Dosage des éthers

Ce dosage doit être effectué ainsi que le Codex l'indique avec tous les détails nécessaires à l'article Essence de bergamote, p. 235, mais la prise d'essai de l'essence pourra être réduite à 2 grammes sans que les résultats de ce dosage soient moins précis. Le tube de verre faisant office de réfrigérant devra avoir au moins une longueur de un mètre pour que la condensation de l'alcool soit à peu près complète. Cette vieille méthode de réfrigération est la plus pratique pour la détermination de ce dosage sur les lieux mêmes de production où l'eau peut être rare, mais au laboratoire le long tube condensateur pourra céder la place au réfrigérant ascendant. Au bout d'une demi-heure de chauffage au bain-marie, la saponification d'un éther, tel que l'acétate de linalyle, sera terminée (elle doit même être effectuée en dix minutes) mais il n'en sera pas de même avec tous les éthers,

car la vitessse d'éthérification varie avec la nature des alcools. Nous rappellerons, en étudiant les essences de lavande et de bergamote, la méthode qui permet de déceler, par la vitesse d'éthérification, l'addition frauduleuse à ces essences d'acétate de terpényle dont l'éthérification est beaucoup plus lente.

Dans le cas où le résultat du dosage doit être exprimé en acétate de linalyle, l'équation rendant compte de la saponification est la suivante :

$$C^{10}H^{17}O - CO - CH^3 + KOH = C^{10}H^{17}OH + CH^3 - COOK$$

Une molécule d'acétate de linalyle, dont le poids moléculaire est de 196, se combine à une molécule de potasse, dont le poids moléculaire est de 56.

Connaissant le nombre de centimètres cubes de la solution équimoléculaire d'acide sulfurique employée pour saturer la potasse qui ne s'est pas combinée au radical acide de l'acétate de linalyle, nous aurons, par différence, la quantité de potasse saturée par l'éther.

Dans le cas où nous aurons employé des solutions normales, la teneur en éthers sera donnée par la formule :

$$\text{Ethers } {}^{0}/_{0} = \frac{19{,}6 \times (10 - n)}{p}$$

et deviendra égale à $\frac{19{,}6 \times (10 - n}{2\ p}$

dans le cas où les solutions utilisées seront des solutions demi-normales.

Dans ces formules,

n = nombre de centimètres cubes de la solution aqueuse d'acide sulfurique employés pour saturer l'excès de potasse,

p = poids d'essence mis en expérience.

Dosage des alcools

Le dosage des alcools est basé sur leur transformation par acétylation en éthers qui se dosent ainsi que nous venons de le voir.

Le dosage est indiqué dans le Codex à l'article Essence de santal, p. 242, mais je crois utile de préciser les détails de cette opération selon le mode que j'ai toujours adopté. J'emploie un ballon à fond rond dans lequel j'introduis 10 centimètres cubes d'essence, 10 centimètres cubes d'anhydride acétique et 1 à 2 grammes d'acétate de soude fondu ; je coiffe le ballon d'un réfrigérant ascendant et je fais bouillir 1 heure et demie à feu nu. Après ce laps de temps l'acétylation est terminée.

Je laisse refroidir le produit qui se prend souvent en masse, je verse par le refrigérant une vingtaine de centimètres cubes d'eau et je fais liquéfier la masse en chauffant le ballon au bain-marie.

Après liquéfaction je démonte le réfrigérant et verse l'essence acétylée dans une ampoule à décantation de 150 centimètres cubes environ de capacité. Je lave à l'eau, puis avec une solution diluée de carbonate de soude, et termine par des lavages à l'eau jusqu'à réaction neutre.

L'essence isolée, séchée sur du sulfate de soude anhydre, sert de point de départ pour le dosage des éthers.

Examinons ce qui se passe dans l'acétylation.

L'alcool terpénique ou sesquiterpénique se combine à

l'anydride acétique pour former l'acétate correspondant selon l'équation :

$$C^nH^mO\,H + O\begin{cases} C(=O)-C\equiv H^3 \\ C(=O)-C\equiv H^3 \end{cases} = C^nH^mO - C(=O)-C\equiv H^3 + CH^3 - CO.OH$$

et le poids moléculaire de l'éther obtenu est toujours supérieur de 42 = (CO — CH^3) — H à celui de l'alcool correspondant.

Aussi ce facteur tenant compte de l'augmentation du poids moléculaire de l'alcool passé à l'état d'éther devra-t-il toujours être introduit dans la formule de dosage.

S'il s'agit d'alcools en $C^{10}H^{18}O$ tels que le linalol et le géraniol la formule sera

$$P = \frac{15,4 \times n}{p - (n \times 0,042)}$$

d'alcool en $C^{10}H^{20}O$ tel que le menthol, elle sera

$$P = \frac{15,6 \times n}{p - (n \times 0,042)}$$

et pour un alcool sesquiterpénique en $C^{15}H^{26}O$ tel que le santalol, elle sera

$$P = \frac{22,2 \times n}{p - (n \times 0,042)}$$

en employant les solutions normales.

Ces formules deviendront pour les alcools en $C^{10}H^{18}O$

$$P = \frac{7,7 \times n}{p - (n \times 0,021)}$$

Pour les alcools en $C^{10}H^{20}O$.

$$P = \frac{7,8 \times n}{p - (n \times 0,021)}$$

et pour les alcools en $C^{15}H^{26}O$

$$P = \frac{11,1 \times n}{p - (n \times 0,021)}$$

en employant des solutions demi-normales.

B. — Dosage des aldéhydes et des phénols

Les dosages des aldéhydes et des phénols que nous aurons à effectuer se feront selon le même mode opératoire et dans le même appareil ; la solution destinée à solubiliser l'élément à doser sera seule variable, ce sera une solution de bisulfite pour les aldéhydes, une solution de soude pour les phénols.

Dosage des aldéhydes

Le seul procédé général que je rappellerai pour le dosage des aldéhydes repose sur le principe suivant : les aldéhydes se combinent avec une solution bisulfitique pour donner une combinaison cristallisée généralement soluble dans un excès de bisulfite de soude. J'ajouterai, cependant, que ce mode opératoire ne pourrait en pratique convenir à tous les cas ; c'est ainsi que le dosage des aldéhydes contenues d'ailleurs en faible proportion dans les essences de citron et d'orange ne saurait être tenté par ce procédé, car le citronellal forme une combinaison bisulfitique peu soluble empêchant toute lecture précise du volume résiduel de l'essence. Cette restriction faite, le mode opératoire auquel il faut avoir recours est celui que le Codex indique à l'article Essence de cannelle, p. 236, sans qu'il soit nécessaire d'employer le ballon spécial de 150 centimètres cubes décrit à propos de ce dosage.

L'emploi d'un ballon de 100-110 nous évitera d'encom-

brer le laboratoire d'un appareil supplémentaire absolument inutile et certainement plus coûteux.

On pourrait procéder de la même façon au dosage de l'aldéhyde benzoïque dans l'essence d'amande amère ; mais, comme cette essence est plus souvent falsifiée par addition d'aldéhyde synthétique, ce dosage est rarement effectué.

Dosage des phénols

Le principe du dosage des phénols est le suivant : le phénol se combine à une solution alcaline donnant un phénate alcalin soluble, et, par simple lecture de la différence entre le volume de l'essence mise en expérience et celui de l'essence non combinée, nous connaîtrons la teneur en phénols.

Ainsi que le préconisent les chimistes de la maison Schimmel (1) il conviendra d'employer des lessives de dilution variable selon la nature du phénol.

L'emploi de la soude à 5 p. 100 paraît réunir la majorité des suffrages, mais il faut reconnaître que l'emploi d'une solution de soude à 10 p. 100 donne aussi de bons résultats pour le dosage du thymol et du carvacrol.

Les dosages d'eugénol dans l'essence de girofle faits avec ces solutions donnent lieu aux remarques suivantes :

L'emploi conseillé par Umney (2) de potasse à 10 p. 100 a donné des résultats trop élevés de 10 à 12 p. 100, cette lessive dissolvant une partie des autres éléments de l'essence. La lessive à 5 p. 100 convient mieux, mais il

(1) Schimmel. — Bulletin semestriel, avril 1907, p. 119.

(2) Pharmaceutical Journal, 25, 1895, p. 951.

arrive parfois que des essences dont la teneur en eugénol est d'environ 95 p. 100 s'y dissolvent complètement. Ainsi que les chimistes de Schimmel l'ont montré (1), l'emploi de solution de soude à 5 p. 100 permet d'obtenir les meilleurs résultats.

L'emploi de cette dernière solution n'est pas à conseiller pour le dosage de l'essence de thym et donnerait dans ce cas des résultats trop faibles.

En résumé, les solutions à employer seront la solution à 5 p. 100 de soude pour le dosage de l'essence de thym et celle à 3 p. 100 pour le dosage de l'essence de girofle.

Ces solutions seront très faciles à préparer au moment du besoin en partant de la lessive à 36° Baumé qui contient 30 p. 100 de soude et devra en conséquence être diluée au sixième dans le premier cas et au dixième dans le second.

Il n'est pas nécessaire de préparer des solutions rigoureusement titrées à 5 ou à 3 p. 100. Il suffira de mesurer dans une éprouvette graduée 20 centimètres cubes de lessive à 36° Baumé qu'on étendra d'eau jusqu'à 120 centimètres cubes pour avoir la première solution et 10 centimètres cubes de la même lessive qu'on portera à 100 pour avoir la seconde.

Ces solutions préparées, on procédera au dosage de la façon suivante :

On versera 10 centimètres cubes d'essence dans un flacon de 100-110 dont le col est gradué en dixièmes de degré et le flacon sera rempli aux 3/4 environ avec une solution de soude appropriée puis agité vigoureusement. L'essence non combinée se rassemblera à la

(1) Schimmel. — Bulletin semestriel, octobre 1903, p. 44.

surface de la solution alcaline. On versera peu à peu de la solution de soude légèrement chauffée pour amener l'essence dans l'intervalle gradué, on laissera refroidir et de la lecture du volume non combiné on déterminera le pourcentage par la formule très simple :

$$\text{Teneur en phénols } \% = (10 - V)\ 10.$$

Dans cette formule, V indique le volume d'essence non combinée.

Je crois utile de terminer cet exposé très bref des méthodes chimiques en montrant que tout pharmacien possédant le moindre laboratoire pourra procéder à tous les dosages que je viens d'indiquer sans surcharger son laboratoire d'appareils de chimie à destination spéciale.

Un vase à saturation, une pipette graduée, un ballon en verre ordinaire, un tube en verre de 1 mètre de longueur, une ampoule à décantation constitueront un outillage suffisant pour doser les acides, les éthers et les alcools ; une éprouvette graduée et un ballon de 100-110 suffiront pour le dosage des aldéhydes et des phénols.

Une solution alcoolique normale ou demi-normale de potasse et la solution de l'acide sulfurique correspondante, de la lessive de soude à 36° Baumé seront les seules solutions dont la présence sera indispensable pour mener à bien tous ces dosages.

DEUXIÈME PARTIE

ETUDE PARTICULIÈRE DES ESSENCES INSCRITES AU CODEX FRANÇAIS

(Edition 1908)

CHAPITRE PREMIER

FAMILLE DES ALCOOLS TERPÉNIQUES ET DE LEURS ÉTHERS

Cette famille, ainsi que je l'ai déjà dit dans l'exposé général de ce travail, est représentée par six essences. Ce sont les essences de bergamote, de lavande et de fleur d'oranger dont l'élément caractéristique ou prédominant est le linalol ou son éther acétique, l'essence de rose qui à côté du linalol renferme du géraniol, l'essence de menthe contenant la moitié environ de son poids de menthol et l'essence de santal dans laquelle le santalol doit représenter les neuf dixièmes au moins de la totalité des éléments constitutifs.

Groupe du linalol

Essence de bergamote

Cette essence doit son parfum à la présence de linalol en majeure partie à l'état d'éther acétique. A côté de cet éther et de linalol à l'état libre, elle renferme des terpènes qui, sans avoir une influence nettement marquée sur son arome, nuisent à sa solubilité.

Les caractères physiques attribués par le Codex à cette essence sont les suivants :

« Liquide verdâtre ou vert jaunâtre, odeur agréable, à saveur amère, d'une densité variant de 0,881 à 0,886 à 15°, miscible en toutes proportions dans l'alcool à 95°. Elle est dextrogyre : examinée au polarimètre dans un tube de 50 millimètres, elle doit accuser une rotation à droite de +4° à +8°. »

Comme caractères chimiques, il indique que sa teneur en acétate de linalyle doit être de 35 à 40 p. 100.

Ces données me paraissent en général par trop restrictives.

J'ai en effet, sous les yeux, les résultats de 49 analyses d'essence de bergamote d'origine que j'ai eu l'occasion d'effectuer de janvier 1911 à juillet 1914, parmi lesquelles quatre avaient une densité de 0,879, trois de 0,880 et deux de 0,8805. Aucune ne présentait une densité supérieure à 0,886.

Je n'ose pas en conclure, à priori, que les limites devraient être aussi élargies et portées de 0,879 à 0,886,

mais je crois que, bien que les auteurs qui m'ont guidé dans l'étude des essences admettent que la densité de cette essence ne doit varier que dans des limites encore plus étroites (Charabot et Gildemeister de 0,882 à 0,886, Jeancard de 0,883 à 0,886, Simon seul de 0,881 à 0,886), cette constante ne doit pas rester dans les limites fixées par notre pharmacopée. A l'appui de mes chiffres, j'indiquerai que Schimmel (1) signale que les « Annali del laboratorio chimico della camera di commercio della provincia di Messina de 1908 » portent de 0,880 à 0,887 les limites que peuvent atteindre la densité de cette essence.

Exceptionnellement, dans l'examen polarimétrique de cette essence, le Codex prescrit l'observation dans un tube de 50 millimètres et non dans un tube de 100 ainsi qu'il le prescrit dans tous les autres cas. Sans doute, en conseillant cette technique, il a voulu tenir compte de la coloration prononcée de l'essence de bergamote. Cette coloration gène bien souvent en effet cet examen et il est fort difficile d'observer l'égalité de teinte des deux plages, même en se servant d'un tube de 50 millimètres. Pour faciliter cette déterminaison, il est fort commode de dédoubler l'essence avec de l'alcool à 95°.

La limite supérieure du Codex est beaucoup trop rigoureuse.

Dans les 49 analyses précitées j'ai trouvé 36 essences dont la déviation, calculée pour une épaisseur de 100 millimètres, fut supérieure à + 16°; celle dont la déviation fut la plus faible accusait une déviation de + 12° P. L'essence dont la rotation fut la plus forte déviait de + 25° et, bien que sa densité fût de 0,879,

(1) Schimmel. — Bulletin semestriel, avril 1909, p. 56.

sa teneur en éthers supérieure à 35 p. 100, l'absence d'éthers artificiels et son arome me la firent considérer comme naturelle. C'est ce maximum indiqué également par Jeancard (p. 132) qui devrait, à mon avis, être adopté. Il est, d'ailleurs, fort voisin du chiffre de + 24° indiqué par Schimmel (1) qui mentionne, dans sa rapide critique du Codex français, qu'il n'est pas toujours facile de se procurer des essences ayant une déviation polarimétrique inférieure à + 16°. Dans le bulletin suivant, Schimmel (2) signale également que, d'après les « Annali del laboratorio chimico della camera di commercio della provincia di Messina », cette déviation peut varier de + 7° à + 25°.

L'indication relative à la solubilité dans l'alcool me paraît incomplète. Cette essence est non seulement soluble en toutes proportions dans l'alcool à 95°, mais elle l'est encore dans l'alcool à 90° et doit, ainsi que je l'ai toujours constaté, se dissoudre dans 0 part. 5 à 1 partie d'alcool à 85° et ne se troubler que par addition d'au moins 3 parties de ce dissolvant.

Au point de vue chimique, le Codex exige une teneur minimum de 35 p. 100 d'éthers exprimés en acétate de linalyle. Cette teneur, à en juger d'après mes résultats d'analyses, me paraît un peu élevée. Le minimum exigible devrait, me semble-t-il, être ramené à 33,5 p. 100. En effet, si dans mes 49 analyses personnelles j'ai trouvé 2 essences à caractères normaux dont la teneur trop faible en éthers (26,7 et 24,5 %) faisait présumer l'addition d'essence de bergamote distillée, 9 parfaitement pures renfermaient 33,7 à 34,7 de cet élément et

(1) Schimmel. — Bulletin semestriel, octobre 1908, p. 149.
(2) Schimmel. — Bulletin semestriel, avril 1909, p. 56.

aucune ne dépassait 40 p. 100. Je n'en conclus pas qu'une teneur supérieure à 40 p. 100 mettrait sur la voie d'une falsification, mais je signale combien sont rares les essences entrant dans cette catégorie.

Charabot, Gildemeister, Jeancard et Satie admettent tous les quatre les mêmes limites (30 à 45 °/₀) dans la variation de la teneur en éthers. Je préfère indiquer 33,5 à 40 en moyenne et exceptionnellement 45. Dans ce cas, Charabot signale que la densité peut s'élever à 0,892.

RECHERCHE DES FALSIFICATIONS

Le Codex, qui ne prévoit comme complément à ce dosage que la falsification par une huile fixe, est loin d'avoir envisagé toutes les falsifications possibles. Avec raison il déclare, ainsi que les auteurs qui se sont occupés de cette question, que le résidu d'évaporation qui serait augmenté par l'addition d'une huile grasse ne doit pas dépasser 6 p. 100. Je n'ai, en effet, jamais obtenu de résidu atteignant ce chiffre. Le maximum fut de 5,6 pour une essence dont les caractères très normaux, bien que la rotation ne soit pas conforme aux données du Codex, étaient : densité 0,883, rotation + 16°30', éthers 35,6 p. 100.

Le Codex aurait pu ajouter que le résidu laissé par 5 gr. d'essence ne doit pas également être inférieur à 0,21 correspondant à 4,2 p. 100, minimum signalé par Charabot d'après Campolo, ou pour simplifier à 0,20 correspondant à 4,0 p. 100, ainsi que l'indique la pharmacopée russe. Le minimum trouvé dans mes analyses fut de 4,6 pour une essence dont les constantes étaient : densité 0,880, rotation + 17, éthers 36,5 p. 100.

Avant de passer à l'étude rapide des variations que peuvent imprimer aux caractères de l'essence de bergamote les principaux agents de falsification, je crois utile, bien que cette question ne puisse être résolue en quelques lignes, de critiquer le procédé trop simpliste de dosage des éthers selon le mode opératoire du Codex. Je rappellerai tout d'abord que, pour obtenir l'indice de saponification exact, il est de toute nécessité de déduire de cet indice l'indice donné par l'acidité.

Ceci posé, je signalerai que les principales falsifications des éthers normaux de cette essence, constitués en presque totalité par l'acétate de linalyle, sont les suivantes : celle par les éthers de la glycérine, celle par l'acétate de terpényle, celle par les éthers d'acides peu volatils, celle moins connue par l'éther laurinique.

Cette question a fait l'objet de travaux antérieurs et de conclusions pratiques que je me fais un devoir de rappeler ici.

Schimmel s'est occupé, tout d'abord, de déterminer la variation que peut apporter au résidu d'évaporation et à l'indice de saponification de ce résidu, la présence d'un éther d'acide peu volatil, en l'espèce le triéthylcitrate. Il a démontré par des expériences sur des essences pures que l'indice de saponification de ce résidu ne devait jamais dépasser 180 et a constaté une augmentation d'indice de 47,7 pour 1 p. 100 de cet éther, quantité correspondant à une teneur apparente de 1,13 p. 100 d'acétate de linalyle.

Etudiant ensuite les modifications que peut produire l'addition d'acétate de terpényle, il a constaté que si, après 1/2 heure d'ébullition au bain-marie avec un excès de potasse alcoolique, la saponification de l'acétate de linalyle pouvait être considérée comme terminée, celle de

l'acétate de terpényle était loin d'être complète, et que par addition de 2 p. 100 de ce corps l'essence accusait, de 1/2 heure à 1 heure, une augmentation de 3,5 de l'indice de saponification.

Il admet que l'on peut tolérer une différence de 2, mais qu'une différence plus grande décèle nettement la présence de cet éther.

Pour rechercher les éthers de la glycérine, il a agité 10 centimètres cubes d'essence + 10 centimètres cubes d'éther de pétrole + 2 centimètres cubes 5 d'alcool avec 25 centimètres cubes d'eau, a recueilli 10 centimètres cubes de solution aqueuse qu'il a neutralisée puis saponifiée au bain-marie et a trouvé que cette solution, qui dans le cas d'une essence naturelle fixe environ 0 centimètre cube 08 de solution de potasse demi-normale correspondant à 2 milligr. 2 de potasse, en fixera 0,58 environ, soit 16 milligr. 2 de potasse, par addition de 1 p. 100 de ces éthers, et qu'en conséquence 1 p. 100 relèverait de 15 milligrammes la quantité de potasse employée.

Enfin, pour doser les éthers d'acides peu volatils, il indique le procédé suivant : Déterminer l'indice de saponification, puis faire évaporer à sec le contenu du matras à saponification après y avoir ajouté quelques gouttes de lessive de potasse demi-normale. Dissoudre le résidu dans 5 centimètres cubes d'eau, l'aciduler avec 2 centimètres cubes d'acide sulfurique et faire passer un fort courant de vapeur d'eau qui entraîne l'acide déplacé. En appelant I. A. II la valeur trouvée, la différence entre I. S. et I. A. II ne doit pas être supérieure à 7.

Dans le bulletin d'octobre 1911, p. 116 et suivantes, Schimmel poursuit cette étude et conseille, pour rendre plus considérable l'écart des indices de saponification qui permet de déceler l'acétate de terpényle, de détermi-

ner les indices de saponification de deux prises d'essai de 2 centimètres cubes, additionnées la première de 20 centimètres cubes de potasse demi-normale, la seconde de 10 centimètres cubes de potasse demi-normale et 25 centimètres cubes d'alcool. Il constate que la différence entre les indices ainsi obtenus, qui est de 3,1 environ pour une essence pure, s'élève à 6,4 pour une addition de 10 p. 100. Il aurait pu, me semble-t-il, en conclure qu'une addition de 1 p. 100 de ce corps élève d'environ 1,6 la différence normale de 3,1 entre ces indices.

Dans le bulletin d'octobre 1912, il signale que la différence des indices précédemment déterminés s'élève au maximum à 4 dans une essence normale.

Je ne saurais critiquer ces méthodes qui donnent d'excellents résultats surtout pour la recherche de l'acétate de terpényle et je me permettrai seulement d'indiquer la méthode que j'ai cru utile d'établir pour doser les éthers de la glycérine. Ces essais, qui ont été faits avec de l'essence de lavande, s'appliquent intégralement à l'essence de bergamote.

Je verse 10 centimètres cubes de l'essence dont j'ai déterminé l'indice d'acidité et l'indice de saponification dans une ampoule à décantation de 50 centimètres cubes dans laquelle j'introduis 30 centimètres cubes d'eau. J'agite, je laisse reposer, je décante l'eau. Je renouvelle trois fois cette opération. Après un dernier lavage, je sèche l'essence par addition de sulfate de soude anhydre, je filtre et détermine l'indice de saponification. S'il existe une différence entre l'indice de saponification avant et après lavage, elle sera due à un éther soluble de la glycérine. Cet indice étant exprimé en acétate de linalyle, il sera facile de l'évaluer en diacétine ou en triacétine

en multipliant la teneur en éthers trouvés par

$$\frac{C^3H^5\begin{cases}O-CO-CH^3\\O-CO-CH^3\\OH\end{cases}}{C^{10}H^{17}O-CO-CH^3} = \frac{\frac{176}{2}}{196} = \frac{88}{196} = 0,45$$

pour exprimer, en diacétine, le résultat trouvé, et par

$$\frac{C^3H^5\begin{cases}O-CO-CH^3\\O-CO-CH^3\\O-CO-CH^3\end{cases}}{C^{10}H^{17}O-CO-CH^3} = \frac{\frac{218}{3}}{196} = \frac{73}{196} = 0,37$$

pour l'exprimer en triacétine.

Il me reste enfin à parler d'un agent de fraude plus insidieux, l'éther laurinique ou laurate d'éthyle, fort répandu en 1914, mais qui, à ma connaissance, n'a pas été signalé jusqu'à ce jour.

Würtz (1) lui attribue la formule $C^{10}H^{23}O^2 - C^2H^5$ et indique que c'est un corps incolore, huileux, possédant une odeur agréable de fruit et ayant une densité de 0,867 à + 19° C.

D'après le rapport entre les poids moléculaires de l'acétate de linalyle (196) et de cet éther (228), 100 parties à l'état de pureté correspondraient à 85,9 d'acétate de linalyle.

Les échantillons que j'ai eu l'occasion d'analyser présentaient une densité de 0,868 à 0,870 à + 15° C. et un indice de saponification de 230 à 232, correspondant à une teneur de 81 à 82 p. 100 en acétate de linalyle. Cet éther se dissolvait dans son volume d'alcool, mais exigeait pour sa dissolution 6 à 8 parties d'alcool à 85° et 15 à 20 parties d'alcool à 80°.

Je conseille, pour rechercher la présence de ce corps et en déterminer la teneur, la méthode que j'ai établie

---

(1) Würtz. — Dictionnaire, 2, 1re partie, p. 210.

en me basant sur le principe suivant : un éther volatil d'acide gras donnera, par un excès de potasse, un sel organique de potassium qui, traité par un acide fort, mettra l'acide gras en liberté.

En effet, en traitant un poids connu de ce corps par un excès de potasse en solution alcoolique, il y a formation de laurate de potassium, et l'alcool éthylique est mis en liberté. Après dissolution par l'eau du savon formé et évaporation pour chasser l'alcool, le laurate de potassium peut être décomposé par l'acide chlorhydrique. Il se formera un gâteau d'acide gras surnageant la solution aqueuse acide.

L'acide gras ainsi obtenu entraîne des impuretés qui abaissent fortement son point de fusion. J'ai obtenu, en isolant ainsi de l'éther laurinique commercial que j'avais ajouté à une essence pure, un point de fusion de + 28° C. alors que l'acide laurique pur fond à + 43° C.

Pour procéder pratiquement à cette opération je conseille, si l'on soupçonne la présence de ce corps, de saponifier 10 grammes d'essence par 50 centimètres cubes de potasse alcoolique. Dans ces conditions, l'acétate de linalyle donne de l'acétate de potasse et du linalol et le laurate d'éthyle du laurate de potasse et de l'alcool éthylique. Nous additionnerons le résultat de l'opération de deux fois son volume d'eau, soit environ 100 centimètres cubes, pour insolubiliser les corps tels que le linalol dont la solubilité dans l'alcool à 60° est encore assez grande.

Nous séparerons à l'aide d'une ampoule à décantation l'essence qui surnagera la solution aqueuse.

Nous évaporerons au bain-marie pour chasser l'alcool et nous nous assurerons, après refroidissement, qu'il n'y a plus d'essence à la surface. S'il en reste encore,

elle devra être éliminée avec soin par nouvelle décantation. Après avoir totalement supprimé les traces d'essence, nous traiterons la solution aqueuse par un excès d'acide chlorhydrique qui mettra en liberté l'acide gras. En refroidissant légèrement dans de l'eau courante, cet acide formera une légère croûte qui sera recueillie et pesée.

Nous avons expérimenté cette méthode non sur une essence de bergamote (cette essence ayant une valeur marchande trop élevée), mais sur une essence de lavande de bonne qualité additionnée de 1, 2, 3, 4 et 5 p. 100 de cet éther qui devrait donner un poids de 0 gr. 087, 0 gr. 174, 0 gr. 261, 0 gr. 348 et 0 gr. 435 d'acide laurique. Avec 1 p. 100 de cet éther, l'acide gras formé ne me paraît pas en quantité suffisante pour affirmer la fraude, mais à partir de 2 p. 100 (il est bien rare qu'un fraudeur n'ait pas la main plus lourde), cette fraude est nettement démontrée par ce procédé.

Je terminerai l'étude de cette essence par l'examen rapide des principales falsifications auxquelles elle peut être sujette.

Je signalerai tout d'abord que, sur les lieux de production, elle peut être additionnée d'essence distillée dont l'arome est beaucoup moins fin et la valeur marchande bien moindre. Les résultats d'analyses de plusieurs échantillons d'origine d'une pareille essence m'ont permis de constater qu'elle présentait les caractères moyens suivants : densité à 15° C. 0,862 à 0,870, rotation +20 à +25°, teneur en éthers 3 à 4 p. 100.

L'essence de térébenthine doit ici, comme dans la plupart des essences, attirer notre attention. Cette essence est caractérisée par la présence d'un terpène, le pinène gauche que l'on peut caractériser par formation d'un

dérivé cristallin, le nitrosochlorure de pinène. Pour obtenir ce sel dont Wallach (1) a indiqué le premier la préparation, Charabot préconise à l'article Essence de lavande, p. 75, le procédé suivant: opérer sur une fraction d'essence distillant avant 170, ajouter 2 volumes d'acide acétique cristallisable additionnés de 1 volume de nitrite d'amyle, puis, après avoir refroidi énergiquement ce mélange, verser goutte à goutte, en agitant constamment, un mélange à parties égales d'acide acétique et d'acide chlorhydrique également fortement refroidi jusqu'à ce que l'addition de ce mélange ne produise plus de coloration bleue. Le pinène est ainsi transformé en nitrosochlorure sous forme de précipité blanc, qui recueilli sur filtre à vide et lavé à l'alcool froid devra avoir comme point de fusion +102° C. à +103° C.

Dans le cas de l'essence de bergamote, dont les éléments les plus volatils sont le limonène et le dipentène qui tous deux bouillent à 175-176, la distillation avant ce degré de température d'éléments autres qu'une faible quantité d'eau, passant d'ailleurs vers 100° C., constitueraient une forte présomption en faveur de la présence d'essence de térébenthine.

L'addition de cette essence abaisse la densité, la rotation (sauf s'il s'agit d'essence américaine), le résidu d'évaporation, la solubilité dans l'alcool à 85° et la teneur en éthers.

L'essence de citron et les terpènes de citron sont aussi des agents de fraude assez répandus. L'ajout de ces corps détermine un abaissement de la densité, du résidu d'évaporation, de la teneur en éthers, une augmentation de la rotation et une solubilité moindre dans l'alcool à

(1) Liebigs Annalen, 245, 1888, p. 25.

90° et à fortiori dans l'alcool à 85°. L'addition d'essence d'orange et de terpènes d'orange détermine des différences de même ordre encore plus accentuées, celle d'huiles grasses élève la densité et surtout le résidu d'évaporation, diminue la solubilité sans avoir d'influence sur le pouvoir rotatoire, celle d'essence de bois de cèdre dont la densité est voisine de 0,950, la déviation polarimétrique de — 10° et la solubilité faible dans l'alcool à 90° (1 partie d'essence dans 15 parties d'alcool) augmente la densité et diminue la rotation et la solubilité.

A ces essences signalées par les auteurs, je crois utile d'ajouter l'essence de bois de rose constituée en majeure partie par du linalol qui existe normalement à la dose de 20 p. 100 environ dans l'essence de bergamote.

L'essence de bois de rose, dont l'odeur est d'ailleurs agréable, présente les caractères moyens suivants : densité à + 15° C. de 0,870 à 0,880, rotation de — 10° P. à — 15° P., soluble dans 1 part. 5 à 2 parties alcool à 70° et dans 3 parties à 5 parties alcool à 60°.

L'addition d'une pareille essence peut être décelée par la diminution du pouvoir rotatoire et de la teneur en éthers, et surtout par le rapport que l'on trouvera après déterpénation entre le poids d'essence déterpénée et celui de la teneur en éthers. Compris entre 1,4 et 1,8 dans une essence normale il pourra dans ce cas devenir supérieur à 1,8.

CONCLUSIONS

En résumé, nous conseillons d'élargir très amplement le cadre trop étroit des constantes attribuées par le Codex à cette essence.

La densité devrait pouvoir varier de 0,879 ou au

moins de 0,880 à 0,886 à + 15° C., la rotation de + 8° à + 25°, la teneur minima en éthers devrait être abaissée à 33,5.

La solubilité devrait être examinée plus attentivement. Il ne faudrait pas se contenter de la déterminer dans l'alcool à 95° mais aussi dans l'alcool à 85° et exiger dans ce dernier cas une solubilité dans une partie au plus de cet alcool, suivie généralement d'une insolubilité dans 3 à 4 parties de ce solvant.

La recherche fort intéressante des éthers artificiels se bornera généralement à la recherche de l'acétate de terpényle par différence d'indice entre 2 heures et 1 heure de saponification et à la recherche des éthers de la glycérine également par différence d'indice de saponification avant et après lavage à l'eau.

Essence de lavande

La valeur de cette essence dépend, bien plus encore que dans le cas de l'essence de bergamote, de sa teneur en acétate de linalyle.

Le Codex lui assigne les caractères suivants :

« Liquide légèrement jaune, très fluide, à odeur forte, densité variant de 0,882 à 0,895 à + 15° C. soluble en toutes proportions dans l'alcool à 95°, l'éther, les huiles fixes et les essences ; donne un liquide trouble par mélange avec partie égale de sulfure de carbone.

La teneur en acétate de linalyle varie de 30 à 40 p. 100. »

La détermination de la densité et de la teneur en éthers doivent seuls ici attirer l'attention, car les solubilités prescrites conviennent à toutes les essences. Je

ferai remarquer seulement que l'insolubilité dans le sulfure de carbone ne pourrait pas servir de critérium de pureté mais indiquerait que l'essence, comme d'ailleurs la plupart des essences, a retenu un peu d'eau.

Ainsi que le dit fort justement Schimmel (1) dans sa critique du Codex français, si l'essence est déshydratée par un corps avide d'eau, elle se dissoudra entièrement dans le sulfure de carbone.

Densité. — Cette constante varie, dit le Codex, de 0,882 à 0,895 à + 15° C.

Ce sont, comme pour l'essence de bergamote, les limites indiquées par Simon. Charabot et Gildemeister admettent la même limite supérieure, mais donnent comme limite inférieure, Charabot 0,883 et Gildemeister 0,885. Jeancard admet que la densité peut varier dans les limites plus larges de 0,880 à 0,900.

J'ai relevé, de janvier 1911 à juillet 1914, les résultats de mes analyses d'essence de lavande au nombre de 196, et, si j'ai trouvé parmi elles 5 essences de bonne qualité dont la densité était égale à 0,881, je n'ai rencontré que 4 essences de densité inférieure à 0,880 dont 2 avaient une densité de 0,878 à 0,879. 4 essences avaient une densité supérieure à 0,895 ; parmi ces dernières une seule, dont la densité était de 0,897 et qui présentait une teneur en éthers supérieure à 30 p. 100, pouvait être considérée comme pure ; celle dont la densité fut la plus élevée (0,899) renfermait 2,5 p. 100 environ de diacétine ou de triacétine.

De l'ensemble de mes résultats, je crois pouvoir conclure que la limite supérieure de 0,895 peut être considérée comme exacte, un cas isolé ne pouvant entraîner

(1) Schimmel. — Bulletin semestriel, octobre 1908, p. 151.

une modification de la limite, et que la limite inférieure me paraît susceptible d'être abaissée à 0,880.

Le Codex ne fait pas mention du pouvoir rotatoire, constante qui me paraîtrait fort utile et dont l'inscription serait à désirer dans l'édition du prochain Codex.

Cette essence dévie de — 3° à — 9° le plan de la lumière polarisée.

Avant de passer à l'étude de la teneur en éthers, je compléterai ce que j'ai dit au sujet de la solubilité dans l'alcool à 95° par l'examen dans l'alcool à 70° prescrit comme essai par le Codex. Ce dernier essai, qui conserve toute sa valeur pour les essences obtenues par la distillation à feu nu (la plus généralement employée), ne peut convenir pour les essences à forte teneur en éthers obtenues par un entraînement rapide à la vapeur d'eau. En effet ce dernier mode de distillation donne, ainsi que l'a démontré expérimentalement Schimmel (1), des essences de densité un peu plus élevée, plus riches en éthers et beaucoup moins solubles dans l'alcool à 70°.

Les essences obtenues par l'un et par l'autre de ces procédés sur 2 lots de fleurs de lavande ont présenté les caractères suivants :

	D_{15}	α_D	Ethers	Sol. dans alc. à 70
Dist. à la vapeur.	0,8894	— 8°4'	50,9	6 à 7 p. et plus avec faible opalescence
Dist. à feu nu . .	0,8871	— 6°47'	44,0	3 p. 3 et plus
Dist. à la vapeur.	0,8905	— 8°	53,7	7 p. et plus avec faible trouble
Dist. à feu nu . .	0,8880	— 6°21'	43,6	3 p. 3 et plus

(1) Schimmel. — Bulletin semestriel, avril 1907, p. 70.

Je citerai comparativement les résultats d'analyses que m'ont donné des essences de lavande obtenues par distillation à la vapeur de sommités fleuries de lavandes des Hautes-Alpes, récoltées en juillet et août 1913 et en juillet 1914.

D_{15}	α_D	Ethers	Sol. dans alcool à 70
0,886	— 8°40'	51,8	6 p. et plus avec faible opalescence
0,8845	— 8°40'	51,2	4 p. 5 et plus
0,883	— 8°10'	49,3	6 p. et plus
0,885	— 8°30'	50,5	5 p. et plus
0,8865	— 9°00	52,7	7 p. et plus avec faible opalescence

L'essai de solubilité ne saurait en conséquence s'appliquer à de pareilles essences, mais il devra être toujours effectué pour les essences dont la teneur en éthers est inférieure à 40 p. 100, car j'ai toujours trouvé de pareilles essences solubles dans 2 à 3 parties de cet alcool et en général dans 2 à 2,5.

En ce qui concerne le dosage des éthers, nous venons de voir dans les lignes qui précèdent que la teneur peut être fort supérieure à la valeur de 40 p. 100 indiquée par le Codex. Peut-elle être inférieure à 30 p. 100? Gildemeister, Charabot, Simon admettent ce minimum. Jeancard seul admet le chiffre bien inférieur de 25 p. 100. Dans mes 196 analyses d'essences de lavande, je trouve 36 essences dont la teneur varie de 25 à 30 p. 100 parmi lesquelles la moitié, 18 exactement, en contiennent plus de 28 p. 100. Parmi les 18 essences dont la teneur varie de 25 à 28, quelques-unes, dont la densité est

élevée, peuvent être considérées comme essences de qualité secondaire (en général mélange naturel ou frauduleux de sommités fleuries de lavande et d'aspic), celles dont la densité est plus faible peuvent être soit des essences italiennes, soit des essences françaises obtenues par une distillation défectueuse qui aurait saponifié en partie l'acétate de linalyle en le transformant en linalol.

En définitive, je suis d'avis de ne pas prescrire un maximum et de tolérer un minimum de 28 p. 100.

Pour effectuer le dosage des éthers, tout ce que j'ai dit dans les pages précédentes au sujet des éthers dans l'essence de bergamote s'applique intégralement, à l'exception de la valeur de la différence entre I. S. et I. A. II, qui ne doit pas être supérieure à 3 (1). C'est d'ailleurs, je le rappelle, l'essence de lavande qui m'a servi de base pour établir ma méthode de dosage d'éthers solubles de la glycérine et celle de dosage de l'éther laurinique.

Pour compléter la question des éthers, j'indiquerai en quelques mots la méthode préconisée par les chimistes de Schimmel et rappelée par Charabot pour le dosage de certains éthers d'acides dont les sels de baryum sont insolubles dans l'eau. Elle consiste à saponifier 2 grammes d'essence, enlever par l'éther l'huile surnageante, neutraliser la solution aqueuse alcaline par l'acide acétique dilué, compléter à 50 centimètres cubes, ajouter 10 centimètres cubes de solution de chlorure de baryum saturée à froid, chauffer 2 heures au bain-marie et laisser refroidir. Un précipité formé après refroidissement indiquerait une fraude par addi-

(1) Schimmel. — Bulletin semestriel, octobre 1912, p. 82.

tion de sels organiques d'acides succiniques ou oxaliques, car les acides acétique ou butyrique normaux donnent des sels de baryum solubles.

RECHERCHE DES FALSIFICATIONS

Les falsifications dont l'essence de lavande peut être l'objet sont nombreuses. L'acétate de terpényle, la diacétine, la triacétine, l'éther laurinique sont fréquemment ajoutés pour relever le titre en éthers abaissé par l'addition d'essences qui n'en renferment pas ou n'en contiennent qu'une faible quantité.

Une autre essence, l'essence d'aspic, très utilisée comme agent de falsification et difficile à déceler nettement à moins qu'elle ne soit ajoutée à dose massive, s'y rencontre fort souvent. Cette essence présente les caractères moyens suivants : densité 0,900 à 0,920 à + 15°, pouvoir rotatoire légèrement droit, éthers 2 à 3 p. 100. Elle renferme un élément, le cinéol ou eucalyptol, qui n'existe pas dans l'essence de lavande et dont, par suite, la présence caractérise l'addition voulue ou non d'essence d'aspic. Le procédé Hirschhorn indiqué par Charabot ne permet pas d'obtenir des résultats bien nets, même pour une addition de 10 p. 100 de cette essence. Il consiste à placer 5 centigrammes d'iodol dans un cristallisoir et à verser sur ce sel de l'essence goutte à goutte jusqu'à dissolution limpide. Il doit se former, en présence de l'essence d'aspic, des cristaux verdâtres de tétraiodopyrrol.

L'addition d'essence d'aspic modifiera les constantes de l'essence de lavande ; elle augmentera la densité et la solubilité dans l'alcool à 70°, abaissera le pouvoir rotatoire et la teneur en éthers. C'est surtout à l'odorat

qu'il faudra avoir recours pour reconnaître cette falsification.

A côté de l'aspic, je citerai la lavande espagnole, dont le parfum et d'ailleurs la constitution se rapprochent plus de ceux de l'essence d'aspic que de ceux de l'essence de lavande. La densité est supérieure à 0,900, la rotation voisine de 0°, la teneur en éthers varie de 2 à 3 p. 100, et la solubilité est toujours très grande (1 partie d'essence dans 2 parties d'alcool à 70).

L'essence de romarin indiquée aussi comme agent de falsification ne peut pas, à mon avis, être employée dans ce but. Cette essence, dont nous nous occuperons au chapitre des cétones, peut servir à falsifier l'essence d'aspic et c'est ainsi qu'elle a pu se rencontrer dans l'essence de lavande.

Comme pour l'essence de bergamote, l'essence de térébenthine est un adultérant largement employé même sur les lieux de production. Cette essence, soluble dans 7 à 8 parties d'alcool à 90° et qui possède une densité plus faible et une rotation plus fortement lévogyre, si elle est d'origine française, modifiera ces constantes et surtout la solubilité, car elle n'est pas soluble dans l'alcool à 70°. Il pourra se produire dans ce cas le phénomène de solubilité suivi d'insolubilité que j'ai signalé en étudiant cette constante physique. Donc, dans le cas où l'on se trouverait en présence d'une essence présentant une faible densité et un pouvoir rotatoire lévogyre assez accentué, il sera nécessaire de déterminer la solubilité avec soin. L'essence pourra être soluble dans trois volumes d'alcool mais deviendra insoluble par addition ultérieure de ce solvant. Si ces caractères font soupçonner une pareille falsification, on pourra essayer de caractériser l'addition de l'essence de térébenthine, ainsi que

l'a conseillé Charabot (p. 75), par recherche du pinène sur les fractions de 50 centimètres cubes d'essence distillant au-dessous de 170° C.

Je peux citer également, comme agents de falsification, l'essence de bois de cèdre signalée par Gildemeister et celle de bois de rose.

L'addition de la première de ces essences sera facile à déceler, car même à faible dose elle déterminera une augmentation de la densité et surtout une diminution de la solubilité.

La présence de la seconde sera au contraire fort difficile à reconnaître, même si elle est employée à la dose élevée de 10 à 15 p. 100.

CONCLUSIONS

En résumé, j'estime que les constantes prescrites par le Codex doivent être modifiées et complétées ainsi :

« L'essence de lavande présente une densité qui peut varier de 0,880 à 0,895, une déviation polarimétrique oscillant de — 3° à — 9°, une teneur en éthers (évaluée en acétate de linalyle) supérieure ou au moins égale à 28 p. 100 et pouvant dépasser 50.

Soluble dans 3 parties d'alcool à 70° quand la teneur en éthers est inférieure à 40 p. 100, elle pourra exiger pour sa dissolution 3 à 7 parties de cet alcool en donnant parfois une solution opalescente, si le pourcentage en éthers est supérieur à ce chiffre. »

Essence de fleur d'oranger

Cette essence est rattachée également par Charabot au groupe du linalol, bien que sa valeur soit loin d'être

fonction de sa teneur en linalol ou en acétate de linalyle ; mais comme l'anthranilate de méthyle qui lui donne son arome spécial n'est contenu qu'à très faible dose dans l'essence obtenue par distillation, j'adopterai la classification de Charabot, sans autres commentaires.

Le Codex donne à son sujet les indications suivantes :

« Essence retirée par distillation à la vapeur des fleurs fraîches du bigaradier.

Caractères. — Liquide jaune plus ou moins foncé, odeur agréable de fleur d'oranger, saveur aromatique et amère, densité variant de 0,875 à 0,880 à + 15° C. soluble dans l'alcool à 95° avec lequel il donne une solution neutre au tournesol. »

Il ne signale ni la fluorescence, ni le pouvoir rotatoire, mentionne une solubilité qui peut être obtenue avec la plupart des essences, mais fixe par contre des limites trop étroites à la densité.

Parmi les auteurs déjà fort souvent cités, Simon (p. 44), Gildemeister (p. 579) admettent tous deux que cette constante peut varier de 0,870 à 0,880. Ce sont d'ailleurs les limites admises par le 2e Congrès international pour la répression des fraudes (1).

Sur 16 échantillons de cette essence dont j'ai conservé les résultats personnels d'analyse, 6 dont 4 provenant d'essences distillées sous nos yeux avaient une densité variant de 0,867 à 0,869, 4 de 0,870 à 0,874, 5 seulement soit moins d'un tiers de 0,875 à 0,880 et 1 seul, nettement fraudé par de l'essence de petit grain, une densité de 0,886. Il me paraît nécessaire d'admettre comme limite inférieure 0,867 et comme limite supérieure 0,880.

Le Codex ne mentionne pas la déviation polarimé-

(1) Roure-Bertrand. — Bull. scient. et industr., oct. 1909, 2e série, n° 10, p. 15.

trique de cette essence. Cette détermination serait cependant utile pour faciliter la recherche de l'essence de fleur d'oranger doux ou « portugal » qui dévie de + 17° à + 48° le plan de la lumière polarisée, tandis que l'essence de néroli bigarade le fait dévier de + 2° à + 9° d'après mes résultats analytiques.

Je n'ai jamais eu l'occasion de constater, ainsi que le signale Charabot (p. 84), que cette essence puisse être faiblement lévogyre.

En ce qui concerne la solubilité, j'ai constaté que 11 échantillons sur 16 se dissolvaient dans 1 partie à 1 part. 5 d'alcool à 80° et que le mélange limpide obtenu se troublait dans 3 part. 5 à 4 parties de cet alcool à l'exception de l'essence de densité 0,886 qui, soluble dans une partie, ne se troubla pas par addition de ce solvant ; les 5 autres échantillons insolubles dans l'alcool à 80° se sont dissous dans 0 part. 7 d'alcool à 85° puis ont donné une solution trouble dans 4 parties de cet alcool. Cette solubilité suivie d'une insolubilité est due vraisemblablement aux paraffines renfermées normalement dans cette essence.

Le dosage des éthers ne présentant pas ici une importance considérable, je me garderai d'incriminer le Codex de n'en avoir pas fait mention. Gildemeister dit que l'indice de saponification peut varier de 20 à 52 et exceptionnellement s'élever à 55. Simon indique les mêmes limites. Jeancard admet la même limite supérieure 55 et arrête à 30 la limite inférieure. J'ai déterminé cet indice dans mes 16 analyses d'essence bigarade et mes 5 analyses d'essence portugal et trouvé une variation de 23 à 55 pour l'essence bigarade et de 19,5 à 24 pour l'essence portugal ; seule l'essence de densité 0,882 me donna un indice de saponification de 82.

Je n'insisterai pas plus longuement sur la détermination de cet indice car, étant donné le prix élevé de cette essence, on ne saurait obliger le pharmacien à employer plusieurs grammes pour cette détermination, bien qu'elle puisse mettre, ainsi que nous allons le voir, sur la voie de nombreuses falsifications.

RECHERCHE DES FALSIFICATIONS

Charabot cite comme agents de falsification : l'alcool, les huiles grasses, les essences de petit grain, de bergamote et d'orange.

L'alcool sera recherché par l'essai B du Codex en chauffant au bain-marie un tube renfermant quelques centimètres cubes d'essence, bouché avec un tampon de coton renfermant un cristal de fuchsine qui, en présence d'alcool, se dissoudra au contact des vapeurs condensées en colorant le coton en rouge.

Les huiles grasses sont insolubles dans l'alcool et augmenteront l'indice de saponification.

L'essence de bergamote élèvera la rotation et l'indice de saponification, celle de petit grain, la falsification la plus fréquente, pourra se reconnaître par l'augmentation de la densité et de l'indice de saponification.

L'essence d'orange se reconnaîtra à la solubilité plus faible et au pouvoir rotatoire dextrogyre qui deviendra très élevé.

Chevalier et Baudrimont (1) consacrent une page entière aux falsifications possibles de cette essence et conseillent des essais de coloration pour reconnaître les additions

(1) Chevallier et Baudrimont. — Dictionnaire des falsifications, t. I, p. 585.

d'essence de petit grain, de portugal, d'oranges amères, de térébenthine et d'huile de ricin.

Je crois inutile de les indiquer car ces essais empiriques de coloration très prisés autrefois ont donné lieu fort souvent à de graves mécomptes.

En terminant, je signalerai les difficultés auxquelles on se heurtera pour reconnaître certaines falsifications. C'est ainsi qu'il sera fort difficile de déceler l'addition à faible dose d'essence de térébenthine, le pinène faisant partie à très faible dose des constituants normaux de cette essence. Il sera même fort difficile de reconnaître une addition d'essence de bergamote distillée ou d'essence de bois de rose à moins de déterminer l'indice de saponification après acétylation qui pourrait devenir supérieur à 150.

Les limites indiquées par Jeancard pour cet indice sont en effet de 120 à 150 et les résultats de mes analyses m'ont donné des chiffres variant de 120,5 à 134, exception faite pour l'essence de densité 0,886 dans laquelle cet indice fut de 218.

CONCLUSIONS

En résumé, je conseillerai d'exiger que cette essence présente au moins les constantes suivantes : densité à 15° de 0,867 à 0,880, déviation polarimétrique faiblement lévogyre ou faiblement dextrogyre jusqu'à + 9°, solubilité dans une partie d'alcool à 85° suivie d'une insolubilité dans 4 à 5 parties de cet alcool.

Groupe du géraniol et du citronellol

Essence de rose

L'essence de rose est rattachée par Charabot au groupe des alcools en raison de sa teneur en géraniol. Ce n'est pas cependant le seul alcool existant dans cette essence, car elle renferme également du linalol et du citronellol et en petite quantité de l'alcool phényléthylique qui lui donne son bouquet spécial. La présence de ce dernier élément m'impose un rapprochement avec la présence de l'anthranilate de méthyle dans l'essence de fleur d'oranger que nous venons d'étudier. Dans ces deux essences, ces corps n'existent qu'à faible dose quand elles sont préparées par distillation. Ils se trouvent au contraire à dose plus élevée si l'essence est préparée par extraction à froid des fleurs par un corps gras, qui cédera à l'alcool éthylique, toujours à froid, le parfum capté par le corps gras, l'alcool éthylique étant ultérieurement éliminé par distillation sous pression réduite.

L'essence de rose renferme, à côté de ces alcools, un corps appartenant à la famille des paraffines qui s'y trouve en quantité variable mais toujours assez élevée.

Le Codex dit, in extenso, au sujet de cette essence :

« Essence retirée par distillation à la vapeur des fleurs de « rosa damascena Mill ».

Liquide jaune plus ou moins foncé, se troublant déjà à la température de + 23°5 en se remplissant de masses lamelleuses cristallines.

La densité à + 20° varie de 0,855 à 0,865. »

Après avoir noté que la couleur jaune verdâtre peut se rencontrer quelquefois, je ferai remarquer que ces caractères imposés par le Codex me paraissent un peu contradictoires ; il sera fort difficile en effet de déterminer à + 20° la densité d'une essence commençant à se troubler à + 23°5 et il vaut mieux prendre la densité à + 30° ainsi que l'indique Simon (p. 48) et Charabot (p. 117).

Je ne peux apporter, à l'appui de l'étude de cette essence, un nombre élevé de résultats personnels. Les cinq analyses que j'eus l'occasion de faire m'ont cependant donné des chiffres assez intéressants. Les densités ramenées par le calcul à + 20° ont été de 0,835, 0,860, 0,865, 0,870, 0,8725, présentant ainsi une différence de près de 40 unités de la troisième décimale. J'ai déterminé le point de solidification qui a varié de + 18° C. à + 20°2, sauf pour l'essence présentant la densité la plus élevée (0,8725) dans laquelle il ne fut que de + 15°8. Je n'oserais affirmer que cette essence fût pure car la déviation que je déterminai également fut de — 11°. L'essence de densité 0,870 avait un point de solidification de + 18°, une rotation de — 2° P. et un indice de saponification de 15 absolument normaux.

J'estime, d'après ces résultats, que les limites entre lesquelles le Codex déclare que les densités peuvent varier devraient être fort élargies. Je peux, d'ailleurs, à l'appui de cette opinion, invoquer le témoignage de Dupont et Guerlain qui signalent que l'essence de rose de Grasse peut avoir une densité de 0,8225 à 30° qui correspondrait à environ 0,830 à + 20° et celui de Gildemeister (p. 830) qui admet comme limite supérieure le chiffre de 0,870 à + 20°.

Le Codex ne mentionne ni la déviation polarimétrique ni la teneur en éthers ni celle en alcool de cette essence.

La première de ces données qui peut être déterminée sans perte d'essence me paraît présenter un certain intérêt. J'ai constaté que l'essence de rose déviait généralement de — 1°30 à — 3° le plan de la lumière polarisée et les auteurs sont unanimes à reconnaître que la déviation ne doit pas dépasser — 8°.

Le dosage des éthers et celui des alcools exigeant la consommation d'une certaine quantité d'une essence fort chère, je n'oserai demander que ces dosages soient prescrits et je rappellerai seulement que l'indice d'acidité de cette essence doit être inférieur à 3, son indice de saponification à 17 et son indice de saponification après acétylation à 231 correspondant à une teneur en alcools totaux, exprimés en géraniol, de 76 p. 100 au maximum.

RECHERCHE DES FALSIFICATIONS

L'essence de rose a été et peut être encore l'objet de nombreuses falsifications.

La plus fréquente est l'addition, fort difficile à déceler, d'essence de palmarosa. Cette essence, dont la densité est voisine de 0,895 et la teneur en alcools de 80 p. 100, est en effet constituée en majeure partie par du géraniol existant également dans l'essence de rose; elle élève légèrement la densité et la teneur en alcools totaux et abaisse le point de solidification.

L'essence de géranium sert aussi fréquemment d'agent de falsification. Cette dernière essence, quelle que soit son origine (France, Algérie, Réunion), est caractérisée par les constantes suivantes :

Densité à 15° C. : de 0,890 à 0,905. Déviation polarimétrique : de — 6° à — 14°. Indice d'éthers : de 31 à 100. Nous voyons en conséquence qu'une élévation au-dessus de 17 de l'indice d'éthers peut éveiller les soupçons sur la possibilité d'une pareille falsification.

L'emploi de ces deux essences qui augmente la teneur en élœoptène de l'essence de rose a souvent été accompagnée d'une falsification ayant pour but d'élever le point de solidification du stéaroptène car, ainsi que le dit Gildemeister (p. 642), l'essence de rose était autrefois jugée d'après son point de solidification et, malgré la non-valeur de la paraffine inodore, se payait d'autant plus cher que ce point de solidification était plus élevé. Je me permettrai d'ajouter que la stricte observation des prescriptions trop absolues du Codex relatives à ce point de solidification déciderait le pharmacien à refuser des essences absolument pures, car le trouble qui doit se produire à 23°5 se manifeste rarement dans les essences pures, la teneur en paraffine étant fonction du climat et des conditions atmosphériques. Charabot (p. 118) signale en effet que Dupont et Guerlain ont trouvé qu'une même essence de rose de Grasse qui avait en 1895 une teneur en stéaroptène de 35 p. 100 présenta en 1896, bien que distillée dans les mêmes conditions, une teneur de 26 p. 100. Il signale également que l'essence de rose turque renferme de 9 à 14 p. 100 de stéaroptène et que Dupont et Guerlain admettent même 6 à 13 p. 100 comme teneur en cet élément ; quoi qu'il en soit, le point de solidification ne doit pas cependant s'abaisser au-dessous de + 18° C.

La méthode la plus pratique pour doser et isoler le stéaroptène est celle indiquée par Simon (p. 49) qui consiste à dissoudre vers + 70° C. un poids connu d'es-

sence de rose dans 10 fois son poids d'alcool à 75°, refroidir à 0° C., recueillir le stéaroptène et le purifier par un nouveau traitement à l'alcool à 75°. Le stéaroptène de l'essence de rose, qui est un hydrocarbure, devra présenter un indice de saponification voisin de 0° C. Gildemeister admet (p. 43) qu'il peut atteindre 7 à cause des impuretés qu'il entraîne, tandis que celui du blanc de baleine, qui fut longtemps employé pour relever le point de solidification, est de 108 d'après Simon, de 128 à 130 d'après Gildemeister.

Un agent de falsification dont l'emploi est moins ancien est l'essence de gayac (essence d'odeur agréable, analogue à celle de la rose thé) qui laisse déposer par refroidissement des cristaux de gayol fusibles à + 91° C. et non à + 35° C. comme le stéaroptène de l'essence de rose.

Charabot et Gildemeister signalent également l'emploi de l'essence de santal qui élève fortement la densité de l'essence de rose.

Je citerai également, comme dernière falsification signalée par Parry (1), l'emploi de solutions alcooliques à 5 p. 100 d'aldéhyde nonylique et décylique. Il a analysé une solution de ce genre qu'il décrit comme incolore, parsemée de cristaux de paraffine et douée d'une odeur rappelant l'orange. Les aldéhydes ajoutés sous cette forme seraient difficiles à déceler mais la recherche de l'alcool par la méthode à la fuchsine, corroborée par augmentation de la densité de l'essence après agitation avec de l'eau puis dessiccation, sera des plus faciles à effectuer. L'alcool éthylique, signalé en effet par Eckart (2) comme constituant normal de cette essence à

(1) Chemist and Druggist, 77, 1910, p. 531.

(2) Zeitschrift für analytische Chemie, 13, p. 126.

la dose de 5 p. 100, ne s'y trouve que lorsque les roses ont subi une fermentation dans leur transport aux usines (1) ; il est ordinairement ajouté pour abaisser une densité relevée par addition de géranium ou de palmarosa ou surtout de baume de gurjum ainsi que l'a montré Schimmel (2) dans ses tableaux d'essence de rose.

CONCLUSIONS

J'arrêterai, à cette dernière falsification, l'étude de l'essence de rose et terminerai en disant, avec Gildemeister, qu'il est fort difficile de fixer les limites à une essence de composition si variable. Si l'odeur est fine, la densité inférieure à 0,870, la déviation polarimétrique lévogyre inférieure à — 8°, si elle se solidifie au-dessous de + 18° C. en laissant déposer un stéaroptène presque neutre et si elle ne renferme pas d'alcool éthylique, l'essence de rose devra être acceptée comme pure.

Groupe du menthol

Essence de menthe poivrée

Cette essence se rattache à la famille des alcools par la présence à dose assez élevée de menthol qui s'y trouve soit à l'état libre, soit à l'état d'acétate de menthyle.

Le Codex lui attribue les caractères suivants :

« L'essence de menthe poivrée est un liquide incolore,

(1) Schimmel. — Bericht, october, 1892, p. 36.

(2) Schimmel. — Bulletin semestriel, octobre 1912, p. 104.

de saveur brûlante, dont la densité à +15° C. varie de 0,895 à 0,920.

Elle est très peu soluble dans l'eau ; lorsqu'elle est récente, elle se dissout dans son volume d'alcool à 90° et dans 4 à 5 parties d'alcool à 70° en donnant un soluté parfois opalescent ; elle est également soluble dans les huiles grasses. »

Je critiquerai tout d'abord l'indication du Codex concernant la coloration, car, à l'exception de la menthe anglaise, les essences de menthe poivrée de toute autre origine sont souvent jaune pâle ou jaune verdâtre.

La limite inférieure de densité autorisera l'emploi de la menthe japon « mentha arvensis », de densité généralement inférieure à 0,900 et dont l'arome est loin de valoir celui des menthes poivrées d'Angleterre, d'Amérique, de France ou d'Italie.

Pour cette raison, sans doute, toutes les pharmacopées étrangères, à l'exception de la pharmacopée allemande, ont admis le chiffre de 0,900 comme limite inférieure ; l'exclusion de la menthe japon est d'ailleurs envisagée de longue date par certaines pharmacopées, car la commission chargée en Angleterre de présenter des propositions concernant la pharmacopée britannique a demandé qu'à l'exception de l'essence du Japon toutes les variétés de menthe poivrée soient officinales (1). Dans ce cas la limite supérieure de densité devrait être élevée ainsi que l'a demandé la maison Roure-Bertrand (de Grasse) (2) et on pourrait adopter le chiffre maximum de 0,926 fixé pour l'essence de menthe française par le

(1) Pharmaceutical Journal, 77, 1906, p. 632.

(2) Roure-Bertrand. — Bull. scient. et industr., octobre 1908, n° 8, p. 19.

deuxième Congrès international pour la répression des fraudes.

Le Codex commet, me semble-t-il, un oubli en ne parlant pas de la déviation polarimétrique de cette essence ; un fait personnel montrera comment cette détermination peut permettre de dépister aisément la fraude. J'eus l'occasion d'examiner en 1911 l'échantillon d'un lot de 200 kilos d'essence de menthe présenté par un distillateur de la Drôme ; excellent au point de vue olfactif, cet échantillon présentait une densité à 15° de 0,918 et une rotation de — 6°30'. Le lot arrive un mois plus tard et je trouvai que l'essence, dont le parfum n'était pas comparable à celui de l'échantillon, avait une densité de 0,920 et une rotation de — 4°10'. Il eût été difficile, d'après la densité seule, de reconnaître la fraude, mais la lecture polarimétrique que je refis en présence du vendeur me suffit pour lui montrer qu'il aurait mauvaise grâce à ne pas reprendre la marchandise additionnée de 10 p. 100 de menthe pouliot qu'il comptait vendre au prix de la menthe poivrée.

Entre quelles limites la déviation polarimétrique pourra-t-elle varier ?

Un de mes prédécesseurs à la Direction du Service de santé, le pharmacien-major Salles (1), à qui j'avais donné quelques renseignements sur les essences, a signalé, dans sa thèse de doctorat soutenue en 1916, que la déviation peut varier de — 5° à — 33°, élargissant les limites — 8° à — 32° indiquées par le formulaire des hôpitaux militaires (1908), le dernier en date à cette époque (2).

(1) Salles. — Etude comparée du Codex 1908 et du formulaire pharmaceutique des hôpitaux militaires, édition 1908, p. 73.

(2) Formulaire pharmaceutique des hôpitaux militaires, édition 1908, p. 115.

Charabot, Gildemeister, Jeancard, Simon, admettent d'un commun accord que l'essence américaine peut présenter une déviation de — 33° et tous ces auteurs, sauf Charabot qui lui attribue la déviation maximum de — 31°, assignent la même déviation maximum à l'essence anglaise. Quant à la déviation minimum, elle sera donnée par l'essence de menthe française et pourra s'abaisser à — 6°, dit Gildemeister (p. 794) et Jeancard (p. 163), aux environs de — 7°, dit Charabot (p. 175). En conséquence, nous conseillons d'adopter la déviation minimum de — 6° indiquée, d'ailleurs, pour cette essence par le deuxième Congrès international de la répression des fraudes.

Les limites que je propose ont été celles fixées par la dernière édition de 1917 du formulaire des hôpitaux militaires (1).

Les résultats personnels que j'apporte à l'appui de l'étude de cette essence sont nombreux : 70 analyses dont :

10 d'essence américaine, 15 d'essence anglaise, 20 d'essence française, 18 d'essence italienne et 8 d'essence japonaise.

Je résume dans le tableau suivant les limites entre lesquelles ont varié les principales constantes physiques et chimiques.

Lieu d'origine de l'essence	Angleterre	Amérique	France	Italie	Japon
Densité.....	0,900 à 0,910	0,904 à 0,910	0,915 à 0,924	0,906 à 0,920	0,896 à 0,905
Rotation.....	—22° à —31°	—23° à —27°	—6° à —14°	—15° à —26°	—28° à —36°
Menthol total.	58 à 62	48 à 55	45 à 52	45 à 50	53 à 65

(1) Formulaire pharmaceutique des hôpitaux militaires, édition 1917, p. 127.

J'ai dosé également très souvent le menthol sous la forme d'éthers mais je passe sous silence ce dosage qui me paraît présenter beaucoup moins d'intérêt que celui du menthol total. Nous y voyons que, dans la plupart des cas, la teneur en menthol total a dépassé 50 p. 100 (minimum exigé d'ailleurs par les pharmacopées américaines et suisses) et n'a jamais été inférieure à 45 p. 100. Ce chiffre est celui indiqué par Charabot pour toutes les essences de menthe poivrée à l'exception de l'essence de menthe anglaise, de celle cultivée en Hollande (1) et de la menthe du Japon qui doivent contenir une quantité de menthol supérieure à 50 p. 100.

Pour la pratique du dosage du menthol total je crois utile de signaler que Heikel (2) fait remarquer qu'en effectuant le dosage simultané du menthol éthérifié et du menthol total ainsi que le prescrit la U. S. P. on peut perdre beaucoup de menthol, car la solubilité réciproque des composants de l'essence est modifiée par la saponification. C'est ainsi qu'il a prouvé qu'une essence à 51,6 p. 100 de menthol total n'en a donné que 19,6 en suivant ces prescriptions.

RECHERCHE DES FALSIFICATIONS

L'essence de menthe peut être l'objet de très nombreuses falsifications.

La soustraction d'une partie du menthol, par isolement de cet élément après cristallisation dans un mélange réfrigérant, n'est pas aussi fréquente que le prétendent de nombreux auteurs, car le menthol provient de

(1) Pharmaceutical Journal, 1919, I, p. 172.
(2) American Journal Pharmacy, 80, 1908, 373.

la menthe japon et son prix de revient n'est pas assez élevé pour rendre cette opération rémunératrice.

Plus fréquente est l'addition d'essence de menthe poivrée de moindre valeur. C'est ainsi que, très fréquemment, la menthe anglaise dont la valeur est très élevée sera additionnée de menthe américaine dont les caractères sont très voisins. Dans ce cas particulier la solubilité dans l'alcool à 70°, solvant dans lequel j'ai toujours trouvé l'essence anglaise soluble dans 2 ou 3 parties et plus tandis que l'essence américaine répond généralement au caractère indiqué par le Codex (solubilité dans 4 à 5 parties avec opalescence dans excès), pourra seule mettre le chimiste sur la voie de cette falsification.

Plus sérieuse, mais aussi plus facile à reconnaître au parfum, est l'addition de menthe pouliot ainsi que je l'ai signalé dans une des pages précédentes. Cette essence, caractérisée par la présence de la pulégone, cétone qui en constitue les 80 centièmes, présente les caractères moyens suivants :

Densité à 15° C.....	0,930 à 0,940
Rotation	environ + 20° P.
Solubilité dans alcool à 70°.	1 p. 8 à 2 parties.

C'est surtout par la diminution de la déviation polarimétrique et l'odeur particulière de la pulégone que se reconnaît cette falsification.

L'essence de térébenthine est encore ici un agent de falsification à envisager. Il sera facile à reconnaître à haute dose par l'insolubilité dans 1 partie alcool à 90° mais à faible dose ne pourra être décelé nettement, le pinène étant un constituant normal de l'essence de menthe.

Charabot (p. 174) et Chevallier et Baudrimont (p. 59) signalent l'addition de camphre. D'après ces deux

derniers auteurs, la réaction suivante dont je n'ai pas apprécié la valeur permettrait de déceler une addition de 5 p. 100. 4 centimètres cubes d'acide azotique froid, additionnés d'une goutte d'essence, donneraient une coloration jaune persistant avec l'essence pure, et un mélange rouge, après 15 à 20 minutes de contact, pour 5 p. 100 de camphre.

Charabot signale également l'addition possible d'essence d'eucalyptus qui sera d'ailleurs difficile à reconnaître à faible dose, le cinéol entrant dans la constitution de l'essence de menthe.

Chevallier signale d'après Rozé (1868) l'addition d'essence de moutarde pour en relever la saveur (1). Cette essence se reconnaîtrait en traitant à chaud par la potasse caustique. Il se formerait un sulfure noircissant par les sels de plomb. L'essence de menthe américaine renfermant du sulfure de méthyle, ce procédé ne me paraît pas absolument probant et je crois qu'il serait plus sûr, si le goût piquant joint à une densité un peu élevée faisait présumer une pareille falsification, de distiller le premier dixième de l'essence qui serait dans ce cas constitué par de l'isosulfocyanate d'allyle.

Ces diverses falsifications auront toutes comme conséquence un abaissement de la teneur en menthol et j'estime qu'il serait fort utile d'exiger une teneur minimum de 45 p. 100 de cet alcool.

CONCLUSIONS

En résumé, les exigences du Codex devraient, me semble-t-il, être les suivantes :

---

(1) Chevallier et Baudrimont. — Dictionnaire des falsifications, t. 1, p. 591.

Densité à 15° C..... 0,900 à 0,926
Déviation polarimétrique ..... — 6° à — 33°
Menthol total..... au moins 45 p. 100
Solubilité dans 1 partie et plus d'alcool à 90° et dans 4 à 5 parties d'alcool à 70°.

Groupe des alcools sesquiterpéniques
Santalol

Essence de santal

Cette essence doit être constituée en presque totalité par des corps appartenant à la série sesquiterpénique dans lesquels prédomine le santalol.

Le Codex dit à son sujet :

« Essence retirée par distillation avec l'eau du bois de santal citrin ; elle renferme une proportion de principes alcooliques, qui, calculée en santalol, atteint de 90 à 98 p. 100.

Caractères. — L'essence de santal est un liquide jaune pâle, un peu épais, d'une densité variant entre 0,975 et 0,985 à +15°, n'entrant en pleine ébullition que vers +300°; entièrement soluble à +20° dans 5 parties d'alcool à 70°. Elle est lévogyre.

Sa solution alcoolique est faiblement acide au papier de tournesol.

Essai. — Examinez l'essence au polarimètre dans le tube de 10 centimètres ; elle devra accuser une rotation de 17° à 19° à gauche. »

Il fait suivre ces données d'un procédé de dosage du

santalol auquel il donne la formule $C^{15}H^{26}O$ attribuée par Chapoteaut (1) et conservée par Guerbet (2), formule dont Schimmel (3), après avoir isolé le santalol pur de sa combinaison phtalique et trouvé par saponification 103,5 p. 100 d'acétate en $C^{15}H^{26}O$, a demandé le remplacement par $C^{15}H^{24}O$ d'ailleurs adopté par le deuxième Congrès international de la répression des fraudes.

Je rappelle cette controverse intéressante, car les chimistes de la maison Schimmel ont critiqué le dosage du Codex français (4) et celui de la pharmacopée suisse (5) exigeant également une teneur en santalol, évaluée en $C^{15}H^{26}O$, supérieure ou au moins égale à 90 p. 100. Ils ont déclaré que, par application de la formule $C^{15}H^{24}O$ qu'ils préconisent, la valeur réelle en santalol ne serait que de 89,1 p. 100.

Cette essence est une de celles sur lesquelles ma critique n'aura que fort peu de prise. Je dirai seulement que la limite inférieure de la densité ainsi que celle de la déviation me paraissent un peu élevées. J'apporte, pour confirmer ce que j'avance, les analyses de 4 essences qui m'ont donné les résultats suivants :

Date de l'analyse	Densité à 15°	Rotation	Solubilité dans alcool à 70°	Santalol en $C^{15}H^{26}O$	I. S.
3 juin 1911.....	0,974	—16°30'	4 parties et plus	93,6	11
28 février 1915.	0,974	—17°40'	id.	94,3	7
31 mars 1913...	0,976	—18°30'	id.	95,2	6,5
5 avril 1913...	0,973	—13°30'	id.	93,7	5

(1) Bull. Soc. chimique, II, 37, p. 303.
(2) Comptes rendus, 130, 1900, p. 417.
(3) Schimmel. — Bulletin semestriel, avril 1900, p. 44.
(4) Schimmel. — Bulletin semestriel, novembre 1908, p. 154.
(5) Schimmel. — Bulletin semestriel, avril 1903, p. 144.

Les trois premières de ces essences sont bonnes. Je ne pourrais en dire autant de la quatrième, n'ayant reçu qu'un échantillon de très faible volume de cette essence, insuffisant pour isoler le terpinéol dont je soupçonnais la présence par comparaison olfactive avec l'essence d'excellente qualité reçue quelques jours auparavant.

Sans demander à ce que ces limites soient donc abaissées à 0,973 et à —13°30 qui me paraïssent correspondre à une essence de qualité inférieure, j'estime qu'elles devraient être 0,974 et —16°. Je suis plus rigoriste en ce dernier cas que les chimistes du Congrès international qui ont admis —10° comme limite inférieure de déviation mais ont maintenu le chiffre 0,975 comme limite inférieure de densité, d'accord sur ce point avec tous les auteurs de l'époque, dont Gildemeister vient de se séparer en admettant le chiffre de 0,974 dans la dernière édition de son traité sur les huiles essentielles.

En ce qui concerne la solubilité, les résultats de mes analyses me montrent que cette opération effectuée en février ou en juin me donna les mêmes résultats. Il serait possible que cette concordance fût due à ce que l'alcool à 70°, dont je me servais en 1911, n'avait pas exactement le même pourcentage que celui que j'employais en 1913, mais je crois utile de faire remarquer que dans tous les cas ce fut dans quatre parties et non dans cinq que cette essence fut soluble. J'estime donc que les demandes de Dohme et Engelhart (1) qui désireraient que cette solubilité fût prise à 30° C. et de Umney (2) qui voudrait porter à six parties la proportion de ce solvant, ne sont pas acceptables.

---

(1) American Journal Pharmacy, 80, 1908, p. 51.

(2) Schimmel. — Bulletin semestriel, avril 1910, p. 96.

RECHERCHE DES FALSIFICATIONS

Cette essence peut être l'objet de falsifications assez nombreuses qui auront toutes pour effet l'abaissement de la densité.

L'essence de santal des Indes occidentales, à cause de la similitude de son nom sans doute, a fort souvent servi à frauder cette essence. Les constantes physiques sont cependant assez différentes pour qu'une addition élevée puisse aisément se reconnaître. En effet, elle a une densité voisine de 0,965, une rotation d'environ +25° P. et n'est presque pas soluble dans l'alcool à 70°; elle abaissera donc la densité et surtout la rotation et rendra l'essence insoluble dans cinq parties d'alcool à 70°. De plus, comme elle ne renferme que 10 p. 100 environ d'un alcool sesquiterpénique, la teneur en santalol sera également abaissée.

Le terpinéol signalé par Parry (1) est aussi un agent de falsification assez répandu. Son odeur est fort agréable, mais, comme il ne possède à aucun degré les propriétés thérapeutiques de l'essence de santal, cette substitution constitue une fraude des plus graves. Il a une densité d'environ 0,940 et n'agit pas sur la lumière polarisée. On pourra le reconnaître en l'isolant par distillation fractionnée, car son point d'ébullition est de +217° C. sous pression normale tandis que l'essence de santal ne commence à distiller que vers +295° C.

L'essence de cèdre, dont nous avons signalé l'emploi comme agent de falsification de l'essence de bergamote, est indiquée également par Gildemeister comme servant

(1) Chemist and Druggist, 68, 1908, p. 211.

à frauder l'essence de santal. Elle en diminue la densité et surtout la solubilité et en augmente la déviation.

Enfin les huiles grasses et plus particulièrement l'huile de ricin ont été également employées dans un but frauduleux. Ce groupe d'agents de falsification pourra se reconnaître par la détermination de l'indice de saponification. Le 2e Congrès pour la répression des fraudes fixe à 25 la limite que peut atteindre cet indice. Ce chiffre me paraît un peu élevé car les valeurs maxima indiquées par les auteurs auquels j'ai l'habitude de me référer sont : 13 d'après Charabot, 12 d'après Simon, 17 d'après Gildemeister et seulement 10 d'après Jeancard. A mon avis le chiffre de 17 ne devrait jamais être dépassé.

CONCLUSIONS

En résumé, de l'étude de cette essence qui clôt la série de celles dont un alcool ou un éther constitue l'élément prédominant, je crois être autorisé à demander que la prochaine édition du Codex lui fixe comme limites :

Pour la densité à 15° C. les valeurs 0,974 à 0,985.

Pour la déviation à 20° celles de — 16° P. à — 19° P.

Pour l'indice de saponification la valeur maxima de 17.

Pour la teneur en santalol une proportion d'au moins 90 p. 100.

Il devrait exiger une solubilité à la température de + 20° d'une partie d'essence dans 4 à 5 parties d'alcool à 70°.

CHAPITRE II

FAMILLE DES ALDÉHYDES

Cette famille est représentée par quatre essences : l'essence d'amande amère renfermant de l'aldéhyde benzoïque, l'essence de cannelle de Ceylan de l'aldéhyde cinnamique, les essences de citron et d'orange du citral et du citronellal.

Groupe de l'aldéhyde benzoïque

Essence d'amande amère

Cette essence présente une constitution très simple. Elle se compose d'aldéhyde benzoïque et d'acide cyanhydrique, avec parfois une faible quantité de phényloxyacétonitrile ou cyanhydrine benzaldéhydique résultant de la combinaison de ces deux éléments.

Le Codex, après avoir défini exactement en deux mots, macération et distillation, le mode d'obtention de cette essence et rappelé sa constitution, lui attribue les caractères suivants :

« L'essence d'amande amère est un liquide limpide, incolore au moment de la préparation, mais devenant jaunâtre avec le temps, très réfringent, à odeur aromatique ; sa densité varie de 1,045 à 1,060 à + 15° C.; elle bout à + 180° C.

Elle est soluble dans 300 parties d'eau à + 15° et en toutes proportions dans l'alcool à 95° et dans l'éther. Elle est optiquement inactive.

La solution aqueuse d'essence d'amande amère présente une saveur âcre et brûlante. »

Sous la rubrique « Essais » il indique, avec tous les détails nécessaires, la recherche du nitrobenzène et prescrit de s'assurer de la présence de l'acide cyanhydrique sans mentionner les limites entre lesquelles peut varier la teneur en cet élément. La pharmacopée américaine, plus exigeante que la nôtre, a fixé des limites assez étroites (2 à 4 p. 100) à cette teneur en acide cyanhydrique qu'il prescrit de déterminer par le procédé Vielhaber (emploi de l'hydrate de magnésie pour dédoubler la cyanhydrine et dosage de l'acide cyanhydrique par une solution titrée de nitrate d'argent avec comme réactif indicateur une solution de bichromate de potassium). La fin de la réaction est assez difficile à saisir et je préfère employer la méthode pondérale qui m'a toujours donné des résultats comparables. Cette méthode consistera à faire dissoudre environ 1 gr. d'essence (pesé exactement) dans 10 à 20 fois son poids d'alcool, l'additionner de quelques centimètres cubes d'une solution alcoolique d'ammoniaque et, après quelques instants de contact, à l'additionner d'une solution aqueuse de nitrate d'argent puis à l'acidifier à l'acide azotique. Le cyanure d'argent formé est recueilli sur filtre taré, lavé soigneusement et desséché à + 100° C. jusqu'à poids constant.

Si p est la quantité d'essence employée, m la quantité de cyanure d'argent obtenu, la quantité pour 100, sachant que 1 molécule de CAzAg ou 134 correspond à 1 molécule de HCAz ou 27 s'obtient d'après la formule :

$$\text{Teneur en acide cyanhydrique} = \frac{m \times 20{,}149}{p}$$

Je n'ai fait qu'un petit nombre d'analyses complètes de cette essence que j'ai cependant manipulée en grande quantité pour préparer des centaines de kilogr. d'essence d'amande amère rigoureusement privée d'acide cyanhydrique par un procédé spécial uniquement physique, dont je ne saurais divulguer le secret. Assez fréquemment, j'ai dosé la teneur en acide cyanhydrique d'essences préparées dans notre maison dans lesquelles j'ai trouvé des densités à + 15° C. supérieures à 1,060. Une essence analysée le 28 février 1912 avait une densité de 1,063 et une teneur en acide cyanhydrique de 4,7 p. 100, une seconde analysée le 11 juin 1913 une densité de 1,061 et une teneur en acide cyanhydrique de 4,05 p. 100. J'estime, en conséquence, que la limite supérieure est trop faible et, sans adopter la limite de 1,070 prévue par le 2e Congrès international de la répression des fraudes et par Gildemeister dans son édition de 1914, je conseillerai de tolérer la limite 1,065 qui correspond à une teneur en acide cyanhydrique de 5 p. 100 environ.

Les auteurs sont unanimes à admettre le chiffre de 1,045 comme minimum de densité.

En ce qui me concerne, je n'ai jamais rencontré d'essence ayant une densité inférieure à 1,050 pendant mon séjour à l'usine et je n'en ai pas rencontré parmi les 6 que j'eus l'occasion d'analyser en 1916 dans le laboratoire le M. le professeur Fonzes-Diacon, quand j'étais

un de ses adjoints au laboratoire militaire central d'analyses de la 16e Région.

Le Codex ne signale que la solubilité dans l'alcool à 95°. Il devrait indiquer que cette essence doit être soluble dans deux parties d'alcool à 70°.

RECHERCHE DES FALSIFICATIONS

Les falsifications à envisager sont de deux sortes :

1° Addition de produits ne contenant pas de composés aldéhydiques ;

2° Substitution partielle de l'essence par de l'aldéhyde benzoïque artificiel.

L'addition des premiers produits pourra généralement être reconnue par le traitement au bisulfite. Dans ces conditions le nitrobenzène et l'essence de térébenthine formeront une couche huileuse, mais cette dernière essence signalée comme agent de falsification par Charabot (p. 204) a des constantes si différentes qu'une pareille falsification paraît peu probable. L'abaissement de la densité, l'activité polarimétrique et surtout l'insolubilité dans l'alcool à 70° permettront de déceler aisément sa présence.

Une falsification intéressante et fort insidieuse a été signalée par Jeancard (p. 127) : c'est l'addition d'alcool benzylique. Ce corps, dont les constantes sont assez voisines de celles de cette essence (il est soluble dans son volume d'alcool à 60°, a une densité de 1,063 à 15° C. et n'agit pas sur la lumière polarisée), ne pourra se reconnaître qu'en procédant à une distillation fractionnée qui laisserait une quantité assez élevée de produits n'ayant pas distillé à +180° C. et qui passerait vers +210° C.

Toutes ces falsifications sont rares à l'heure actuelle et la falsification la plus fréquente est la substitution à cette essence de l'aldéhyde benzoïque artificiel dont je vais parler plus longuement. Cet aldéhyde, qui est loin de présenter la finesse de l'essence naturelle, pourra se reconnaître, s'il est substitué *complètement* à celle-ci, par l'absence d'acide cyanhydrique. Plus généralement, comme la substitution n'est que partielle, il pourra être reconnu par la présence de produits chlorés, car cet aldéhyde, produit industriellement soit en chauffant le chlorure de benzoyle avec du nitrate de plomb, soit en chauffant le chlorure de benzylidène avec de la lessive de soude ou du lait de chaux, retient généralement des traces de chlore.

Pour déceler le chlore, la méthode la plus pratique consiste à imprégner d'essence un petit cornet de papier confectionné à l'aide d'une feuille reconnue exempte de chlore; ce papier est placé dans une petite capsule plate placée elle-même dans une plus grande ou dans une assiette dont les rebords dépasseront ceux d'un récipient d'une capacité de deux litres environ (bécherglass ou cloche) destiné à la recouvrir. Le récipient est imprégné d'eau à l'aide d'un jet de pissette, le papier allumé et la flamme recouverte du récipient que l'on laisse quelques minutes en place après l'extinction. Les produits chlorés qui pouvaient être renfermés dans l'essence sont volatilisés et fixés par l'eau qui tapisse le récipient. Cette eau est en partie restée sur le récipient, en partie écoulée dans la grande capsule. Elle est recueillie dans un tube à essai, acidulée par l'acide azotique et additionnée de nitrate d'argent qui, en présence des traces de chlore, produira un léger trouble ou un précipité très facile à reconnaître en comparant *en profondeur* le

résultat obtenu avec celui fourni par un produit ne renfermant pas de chlore, le nitrobenzène par exemple. L'absence de chlore ne signifie cependant pas que l'essence à examiner ne renferme pas d'aldéhyde benzoïque artificiel, car l'industrie est parvenue à préparer de l'aldéhyde benzoïque dans lequel il n'est pas possible de déceler la présence de ce corps, mais le prix de vente de ce produit, dont le parfum ne peut être comparé à celui de l'essence naturelle, est trop élevé pour que cette falsification puisse donner un bénéfice intéressant au commerçant peu scrupuleux qui y aurait recours.

CONCLUSIONS

En résumé, j'estime que l'essence d'amande amère devrait présenter les caractères suivants :

Densité à 15° C.	de 1,050 à 1,065.
Déviation polarimétrique	0°.
Solubilité	1 partie d'essence dans 1 part. 5 à 2 parties d'alcool à 70°.
Teneur en acide cyanhydrique	Inférieure à 5 p. 100.
Absence de nitrobenzène et de chlore.	

Groupe de l'aldéhyde cinnamique

Essence de cannelle de Ceylan

L'essence de cannelle de Ceylan est la seule essence officinale renfermant de l'aldéhyde cinnamique. Cet aldéhyde constitue l'élément prédominant de cette essence mais n'en détermine pas la valeur. L'arome de cette

essence est dû, en effet, à l'ensemble des composés non aldéhydiques parmi lesquels figurent un alcool (le linalol) et son éther (l'isobutyrate de linalyle), un phénol (l'eugénol), des terpènes (le cymène, le pinène, le phellandrène et le caryophyllène).

Le Codex dit au sujet de cette essence :

« Essence obtenue par distillation avec de l'eau de l'écorce de cannelle de Ceylan. Elle renferme de 65 à 75 p. 100 d'aldéhyde cinnamique.

Caractères. — L'essence de cannelle est un liquide limpide, de couleur jaune clair, d'une densité variant de 1,024 à 1,040 à +15°, soluble en toutes proportions dans l'alcool à 90°, faiblement lévogyre. Elle est légèrement acide. »

Il prescrit ensuite un essai à l'acide azotique officinal et le dosage de l'aldéhyde sur lequel je ne reviendrai que pour rappeler qu'un ballon de 100-110 au col divisé en dixièmes de centimètre cube pourra remplacer le matras de 150 centimètres cubes à col de 8 millimètres de diamètre et de 15 centimètres de longueur dont il préconise l'emploi.

En ce qui concerne la teneur en aldéhydes, la limite inférieure de 65 p. 100 me paraît trop élevée. C'est bien la limite admise par la plupart des auteurs, mais Charabot estime que cette limite peut être abaissée à 55. J'ai également analysé, en mai 1911, une essence d'origine dont la teneur en aldéhyde cinnamique n'était que de 57 p. 100.

Les limites fixées pour la densité sont bien exactes, la solubilité est exacte aussi mais devrait être complétée par l'indication de la solubilité dans l'alcool à 70° (une partie d'essence doit être soluble dans deux à trois parties de cet alcool).

La déviation polarimétrique est toujours faiblement lévogyre et ne doit jamais être supérieure à —1° P.

Je ne peux apporter de précision sur le dosage de l'acidité de cette essence, dont il n'est fait mention dans aucun traité, mais il est certain qu'une acidité un peu élevée caractérisera une essence mal préparée, mal conservée ou, comme nous le verrons plus loin, additionnée de colophane.

La réaction à l'acide azotique signalée par le Codex est intéressante ; elle permettra de reconnaître la présence d'une trop grande quantité d'eugénol, qui empêcherait la prise en masse et donnerait lieu à la formation d'une huile brun-rouge.

RECHERCHE DES FALSIFICATIONS

Les falsifications de cette essence peuvent être dues principalement à l'addition d'essence de cannelle de Chine ou à celle d'essence de feuilles de cannelle de Ceylan.

L'essence de cannelle de Chine, bien qu'ayant une teneur en aldéhyde cinnamique toujours supérieure à 75 p. 100, a une valeur commerciale fort inférieure à celle de la cannelle de Ceylan. Son parfum, beaucoup moins agréable, est dû à la présence d'une certaine quantité d'acétate de cinnamyle. Elle a une densité pouvant varier de 1,050 à 1,070 et un faible pouvoir rotatoire.

Une essence de cannelle de Chine d'origine, que j'ai analysée le 21 mars 1911, présentait les caractères suivants :

Densité à 15° C.	1,063
Déviation polarimétrique	— 0°10
Teneur en aldéhyde cinnamique	75 %
Soluble dans 2 parties et plus d'alcool à 70°.	

L'addition de cette essence se reconnaît donc plus à l'élévation de la densité qu'à l'augmentation de la teneur en aldéhyde.

La falsification par l'essence de feuilles de cannelle de Ceylan est la plus fréquente.

Elle peut être décelée par le dosage de l'eugénol. Ce phénol, ainsi que les auteurs sont unanimes à le reconnaître, ne doit être contenu dans l'essence d'écorce qu'à la dose de 4 à 8 p. 100, tandis que la teneur en cet élément est toujours supérieure à 65 p. 100 et peut atteindre 96 p. 100 dans l'essence de feuilles. Le dosage de l'eugénol devra être effectué sur l'essence débarrassée de sa partie aldéhydique.

J'estime avec Gildemeister (1) que l'essence devra être considérée comme falsifiée si la proportion d'eugénol est supérieure à 10 p. 100.

Une falsification plus insidieuse et qui, à ma connaissance, n'a pas été signalée, faciliterait l'emploi, dans une plus large mesure, de l'essence de feuilles. Ce serait l'addition de terpènes provenant d'essence de girofle déterpénée ou de préparation d'eugénol. J'ai analysé un échantillon de ce produit, constitué presque entièrement par du caryophyllène, sesquiterpène existant normalement, mais à faible dose, dans l'essence de cannelle de Ceylan. Il a présenté une densité de 0,906, une déviation polarimétrique de — 8° et n'était soluble que dans 2 parties d'alcool à 95° et 10 parties d'alcool à 90°.

L'addition de colophane a été signalée par Chevallier (p. 583) qui dit que « sa présence pourra être décelée par l'augmentation du résidu d'évaporation qui ne doit pas être supérieure à 10 p. 10 et après refroidissement

(1) Gildemeister. — Les huiles essentielles, p. 446.

être ni dur ni sec, mais posséder une consistance de liquide épais ». Cette addition de colophane augmentera aussi l'acidité de l'essence.

CONCLUSIONS

En résumé, j'estime que les caractères exigés par le Codex devraient être :

Densité à + 15° C.	1,024 à 1,040
Déviation polarimétrique	Faiblement lévogyre, inférieure à — 1°
Solubilité	1 partie d'essence dans 2 à 3 parties d'alcool à 70°
Teneur en aldéhyde cinnamique	55 à 75 °/₀
Teneur en eugénol	Inférieure à 10 °/₀
Résidu d'évaporation	Inférieur à 10 °/₀

Groupe du citral et du citronellal

Essence de citron

Cette essence est constituée par un ensemble d'hydrocarbures, pinène en très petite quantité, cymène, phellandrène et limonène, parmi lesquels prédomine ce dernier, et par une faible quantité d'aldéhydes (citral et citronellal) à la dose maximum de 5 p. 100.

La présence de ces deux aldéhydes et celle d'autres éléments oxygénés devraient fixer la valeur de cette essence. Il n'existe malheureusement pas de méthode précise pour doser ces éléments et le résultat donné par les auteurs de nombreux procédés varient facilement du simple au double. La méthode classique au bisulfite

ne donne pas de résultat précis avec le citronellal qui, formant une combinaison imparfaitement soluble, ne se sépare pas nettement de l'essence non combinée ; la fin de la réaction au sulfite de soude préconisée par la P. U. S. A. n'est pas facile à reconnaître ; la méthode de Garnett par transformation des aldéhydes en éthers par acétylation donne des résultats très précis avec le citronellal qui se transforme intégralement en acétate d'isopulégyle, mais non avec le citral qui donne 30 à 50 p. 100 de produits résineux. Le meilleur procédé consisterait à déterminer la quantité d'essence déterpénée que donnerait l'essence, mais ce procédé serait trop coûteux pour être conseillé au pharmacien, car il nécessiterait la distillation dans le vide d'un kilogr. d'essence pour obtenir environ 80 grammes d'une essence déterpénée réduite à 50 grammes environ par suppression des éléments cireux et mucilagineux.

En me limitant à l'étude critique du Codex, je rappelle que cet ouvrage attribue à cette essence les caractères et les essais suivants :

« *Caractères.* — L'essence de citron est un liquide légèrement jaunâtre, d'une densité variant de 0,857 à 0,862 à 15° C. ; soluble parfois avec un léger trouble dans 5 fois son poids d'alcool à 95°, soluble en toutes proportions dans l'alcool absolu et dans le sulfure de carbone ; elle est dextrogyre.

Essais. — 1° Triturez une goutte de l'essence avec du sucre, agitez avec 500 centimètres cubes d'eau : le liquide devra présenter une odeur franche de citron.

2° Examinez l'essence au polarimètre à l'aide d'un tube de 10 centimètres : la déviation devra être de 57° à 67° à droite, si la température est comprise entre + 15° et + 20°.

3° Introduisez 100 centimètres cubes dans un petit ballon disposé de façon à recueillir les produits de la distillation. Distillez lentement jusqu'à ce que vous ayez obtenu 10 centimètres cubes de produit et examinez celui-ci au polarimètre avec le tube de 10 centimètres : la déviation ne devra pas être inférieure à la précédente de plus de 5°. »

Ces données me paraissent susceptibles d'être légèrement modifiées. J'appuie cette affirmation sur les résultats de 82 analyses d'échantillons et de livraisons d'essences d'origine.

Les densités ont varié généralement de 0,857 à 0,859.

Deux essences seulement, qui avaient une densité de 0,861, ont présenté les rotations un peu faibles, + 55°30' et + 56°40'.

J'ai trouvé des rotations en moyenne plus faibles que que ne le prévoit le Codex.

Je ne peux citer une seule essence dont la rotation fût supérieure à +63° P. Elle varia généralement de +57° à +60° et la rotation du premier dixième fut généralement trouvée inférieure d'environ 4° à celle de l'essence primitive. J'ai analysé, le 27 janvier 1913, une essence de Messine d'ailleurs parfaite au point de vue aromatique et qui déviait le plan de la lumière polarisée de +52°40'. Elle me donna par distillation fractionnée du premier dixième une essence dont la rotation ne fut que de +46°50', inférieure donc de 5°50' à celle de l'essence primitive. C'est le seul cas anormal que je connaisse et je ne prétends pas, d'après ce résultat isolé, admettre comme normales les essences dont la déviation est si faible.

J'estime cependant avec Jeancard (p. 139) que le minimum de déviation devrait être ramené à +55° P.

Quant au maximum, bien que les auteurs soient unanimes à admettre la déviation maximum de +67°, j'estime que ce chiffre, qui ne concorde nullement avec le résultat de mes expériences, est trop élevé et devrait être fixé à +63° P.

En ce qui concerne la différence observée entre la déviation de l'essence primitive et celle du premier dixième de l'essence distillée, j'estime, ainsi que Schimmel (1), qu'elle peut atteindre 5°30'.

La solubilité dans l'alcool prescrite par le Codex sera obtenue avec toutes les essences, si falsifiées qu'elles puissent être ; quant à la solubilité dans le sulfure de carbone, elle ne présente aucun intérêt pratique, car une essence d'excellente qualité peut entraîner, au moment de l'extraction des fruits, des traces d'eau qui la rendront légèrement trouble par addition de ce solvant.

Le Codex ne mentionne pas la détermination du résidu d'évaporation. Cette donnée, prescrite par le deuxième Congrès de la répression des fraudes, présente cependant un réel intérêt. Il pourrait varier de 2 à 5 p. 100 d'après les limites fixées par ce Congrès. Je n'ai jamais trouvé une teneur supérieure à 3,2 p. 100 et partage l'avis de Simon (p. 57) qui estime que ce résidu ne doit pas dépasser 3,5 p. 100.

RECHERCHE DES FALSIFICATIONS

La falsification la plus répandue, quand l'usage du polarimètre était moins courant, était l'addition d'essence de térébenthine. Cette essence, dont la densité est très voisine de celle de l'essence de citron, peut facile-

(1) Schimmel. — Bulletin semestriel, octobre 1908, p. 64.

ment se reconnaître par la distillation fractionnée. En effet, la présence de cette essence, composée presque entièrement de pinène dont le point d'ébullition (+156° C.) est inférieur de 20° à celui du limonène (+176° C.), pourra se reconnaître par la détermination de la déviation polarimétrique du premier dixième qui sera fort inférieure à celle de l'essence primitive. Cette différence, très accentuée avec l'essence de térébenthine française, se produira également avec l'essence de térébenthine américaine. La présence à haute dose de pinène qui ne doit se trouver qu'en très faible quantité dans l'essence de citron permet aussi de déceler l'addition de cet agent de fraude.

Très fréquente à l'heure actuelle et très difficile à reconnaître est l'addition dans l'essence de citron d'une certaine quantité de terpènes provenant d'essences déterpénées employées de plus en plus dans le commerce. Ces terpènes présentent généralement une densité voisine de 0,852, une rotation de 67° P. et ne laissent pas de résidu sensible à l'évaporation. Leur présence affectera surtout la densité qui sera diminuée ainsi que le résidu d'évaporation.

Des falsifications plus grossières ont été signalées par certains auteurs, parmi lesquels je citerai Parry (1) qui eut l'occasion d'analyser des essences qu'il trouva falsifiées par addition d'huile de paraffine dans la proportion de 30 à 40 p. 100. Ces essences, qui avaient une rotation de +29° P. à +37° P., laissèrent cette huile comme résidu d'évaporation.

Roure-Bertrand (2) rapporte également que la Chambre de commerce de Messine signale que, depuis le

(1) Parry. — Chemist and Druggist, 72, p. 275.

(2) Roure-Bertrand.— Bull. scient. et industr., avril 1909, 2e série, n°9, p. 116.

tremblement de terre, cette essence est souvent adultérée grossièrement par addition d'huile de paraffine, d'huile de ricin et de térébenthine dans la proportion de 30 à 50 p. 100.

CONCLUSIONS

En résumé, j'estime que les données prescrites par le Codex devraient être modifiées et complétées ainsi qu'il suit :

« L'essence de citron est un liquide jaunâtre ou jaune verdâtre ; sa densité varie de 0,857 à 0,861 + 15° C. ; la déviation polarimétrique de cette essence ramenée à + 15° C. varie de + 55° à + 63° et celle du premier dixième obtenu par distillation fractionnée devra être toujours inférieure à la précédente sans que jamais cette différence n'excède 5°30'.

Le poids du résidu d'évaporation au bain-marie de 5 gr. d'essence variera de 0 gr. 100 à 0 gr. 175. »

Essence d'orange

Cette essence ne renferme comme hydrocarbure terpénique qu'un seul élément, le limonène, qui en constitue les 92 à 95 centièmes. Les éléments oxygénés qui ne représentent que de 3 à 5 p. 100 de l'essence, 2 à 3 étant constitués par les éléments cireux, sont, par contre, formés par de nombreux corps. Ils comprennent, d'après Stéphan (1), des alcools (alcool nonylique, linalol, terpinéol), de l'aldéhyde décylique et de l'acide caprylique. Jeancard (p. 170) ajoute aux aldéhydes le citral et le

(1) Journal für praktische Chemie [2], 62, p. 523.

citronellal. Il n'existe aucune méthode pour doser la totalité de ces éléments, à moins d'avoir recours à la préparation d'essence déterpénée par distillation fractionnée dans le vide.

Sans reproduire in extenso l'article du Codex, je rappellerai que cet ouvrage fixe les limites 0,848 à 0,853 à la densité de cette essence prise à + 15° et lui assigne une déviation supérieure à + 95° P., cette détermination étant faite de + 15° à + 20°. Il indique également que cette essence doit être soluble dans le sulfure de carbone et dans 4 fois son volume d'alcool à 95° en donnant une solution neutre au tournesol.

J'ai analysé 59 essences d'orange dont 37 portugal, 10 bigarade et 12 terpènes, et trouvé que 36 des essences portugal avaient une densité de 0,848 à 0,852 et une seule originaire de Jamaïque une densité de 0,853. Ces essences avaient une déviation polarimétrique de + 96° P. à + 99° P. calculée à + 15° C. Je ne parlerai pas de la solubilité dans l'alcool à 95° et dans le sulfure de carbone et me contenterai de rappeler que ce que j'ai dit dans les pages précédentes, au sujet de la solubilité de l'essence de citron, s'applique intégralement à l'essence d'orange.

RECHERCHE DES FALSIFICATIONS

Comme pour l'essence de citron, l'essence de térébenthine fut autrefois un adultérant très employé, mais, comme elle présente un point d'ébullition fort inférieur à celui de l'essence d'orange et une déviation beaucoup plus faible, elle ne pourra être ajoutée qu'à très faible dose. Charabot (p. 271) indique d'avoir recours, pour rechercher l'essence de térébenthine, à la distillation

fractionnée qui donnerait dans le premier dixième un produit dont la déviation polarimétrique serait fort inférieure à celle de l'essence primitive et présenterait d'ailleurs les réactions du pinène qui n'existe pas dans l'essence d'orange. Schimmel (1) signale que la déviation de ce produit doit être peu ou pas inférieure à celle de l'essence primitive et que, même dans l'essence « Portugal-Jamaïque », elle ne dépasse pas 2°. Elle ne doit jamais être plus élevée que l'essence primitive, un pareil résultat décelant généralement soit l'addition d'essence d'orange bigarade, soit celle plus avantageuse de terpènes d'orange douce.

Plus encore que dans le cas de l'essence de citron, l'addition de terpènes provenant de la préparation d'orange déterpénée doit être envisagée. Constitués par du limonène presque pur, ils ont une densité voisine de 0,845, une rotation d'environ + 100° P. à + 15° et un résidu d'évaporation sensiblement nul. Si la densité est un peu inférieure à 0,848, la déviation supérieure à + 99° P. (le Codex ne prévoit pas la déviation maximum) et le résidu d'évaporation inférieur à 1,5 p. 100, il sera probable que l'essence a été altérée par addition de terpènes.

Les huiles grasses ont pu aussi être utilisées comme agent d'adultération. Schimmel (2) signale que Courtz (Parfumerie moderne, 4, 1911, 68) a critiqué, dans un article intitulé : « Le droit de conclure », une analyse faite par les chimistes de sa maison qui, disposant de peu de substances, avaient conclu à « essence d'orange amère probablement adultérée par une huile grasse » d'après les

(1) Schimmel. — Bulletin semestriel, octobre 1909, p. 61.
(2) Schimmel. — Bulletin semestriel, octobre 1911, p. 58.

résultats d'une essence d'orange dont la densité était de 0,8535, la déviation polarimétrique +91°35, celle du premier dixième +93°, supérieure donc à celle de l'essence primitive, et le résidu d'évaporation 8,8 p. 100. Les résultats comparatifs qu'ils obtinrent ultérieurement avec une essence d'orange douce, la même essence additionnée de 7 p. 100 d'huile de coton et un nouvel échantillon plus copieux de l'essence incriminée lui ont permis de montrer que cette essence répondait aux caractères d'une essence d'orange douce additionnée d'environ 5,5 p. 100 d'huile grasse.

CONCLUSIONS

En résumé, de l'étude rapide de cette essence, je crois utile de demander qu'en sus des limites fort exactes fixées pour la densité, la limite supérieure de + 99° P. à + 15° C. soit fixée pour la déviation polarimétrique et que, de même que pour l'essence de citron, la déviation polarimétrique du premier dixième obtenu par distillation fractionnée soit également préconisée comme essai. Toujours inférieure à la déviation de l'essence primitive, la différence ne devra jamais excéder 2°.

Enfin, comme dernier essai, le résidu d'évaporation, déterminé sur 5 grammes, ne devra être ni inférieur à 0 gr. 075 ni supérieur à 0 gr. 200.

CHAPITRE III

FAMILLE DES CÉTONES

Groupe du camphre

Essence de romarin

Cette essence est la seule inscrite au Codex parmi celles que Charabot signale comme caractérisées par la présence d'une cétone, en l'espèce le camphre. Ce corps, contenu dans cette essence à la dose moyenne de 30 p. 100, est loin de constituer un élément de richesse. En effet, par suppression de la majeure partie du camphre, cette essence présenterait tant au point de vue organoleptique qu'au point de vue chimique des caractères voisins de ceux de l'essence d'aspic dont la valeur marchande est plus élevée. Comme cette dernière, en effet, elle contient du camphène, du cinéol et du bornéol, mais elle en diffère par la teneur en alcools totaux qui atteint au maximum 16 p. 100 dans l'essence de romarin tandis qu'elle ne doit pas être inférieure à 30 p. 100 dans l'essence d'aspic.

Le Codex consacre à cette essence les lignes suivantes :

« Essence retirée par distillation à la vapeur des sommités fleuries du romarin.

Caractères. — L'essence de romarin est un liquide incolore ou légèrement jaune dont la densité à + 15° varie de 0,900 à 0.920. Elle est dextrogyre.

Essai. — L'essence de romarin doit se dissoudre dans la moitié de son volume d'alcool à 90° (essence de térébenthine). »

Parmi les 46 analyses personnelles d'essence de romarin sur lesquelles je vais m'appuyer pour discuter la valeur de ces données, toutes les essences de France et de Tunisie ont présenté ces caractères. La densité varia de 0,901 à 0,907 et la déviation polarimétrique de + 1° à + 16°30'. Les essences d'origine espagnole n'ont pas offert ces caractères d'une façon régulière. Les densités varièrent de 0,896 à 0,905 et ces essences agissant faiblement tantôt à droite, tantôt à gauche sur le plan de la lumière polarisée, ont accusé des déviations polarimétriques de — 3°10' à + 2°10'.

Un échantillon d'essence de Corse analysé le 15 août 1913 avait une densité de 0,923 ; par saponification, cette essence présenta un indice de saponification correspondant à la teneur beaucoup trop élevée de 11,7 p. 100 d'éthers évalués en acétate de bornyle. Un dosage direct de l'acidité évaluée également en acétate de bornyle montra qu'elle en renfermait la proportion fort élevée de 8,8 p. 100. La solubilité de 1 partie d'essence dans 6 parties d'alcool à 80° était normale, mais, en raison de sa haute teneur en acidité, cette essence ne pouvait être admise comme commerciale.

Les données du Codex pourraient, me semble-t-il, sans que j'ose trop insister, être complétées en ce qui concerne la solubilité. La solubilité de cette essence dans

la moitié de son volume d'alcool doit être observée soigneusement, mais celle dans l'alcool dilué pourrait présenter aussi un réel intérêt. Jeancard et Satie (1) signalent, d'après les résultats de leurs recherches (1906 à 1910), que cette essence doit être soluble dans 1 partie d'alcool à 85°, Charabot, Gildemeister et Jeancard qu'elle doit être soluble dans 10 parties d'alcool à 80°. D'après mes résultats personnels la solubilité dans cet alcool n'offre pas un caractère constant. Certaines essences, celles originaires de Tunisie en particulier, sont solubles dans 1 partie d'alcool à 80°; d'autres, principalement les essences d'Espagne, se dissolvent fort mal dans 10 parties de cet alcool.

En vue de livraisons à l'Amérique, j'ai dosé fréquemment les éthers et les alcools et trouvé que sur 24 dosages d'éthers, 18 ne répondaient pas au minimum de 2,5 p. 100 exigé par la P. U. S. A.; par contre, 9 dosages d'alcool dont 6 furent faits sur des essences dont la teneur en éthers était inférieure à 2,5 p. 100 me donnèrent une teneur de 11,3 à 15,8 p. 100 nettement supérieure au minimum exigible de 10 p. 100. J'ai déterminé aussi, dans le même but, la déviation polarimétrique du premier dixième obtenu par distillation fractionnée et trouvé qu'elle n'est pas toujours dextrogyre, ainsi que l'exige la P. U. S. A., et qu'elle est généralement inférieure de 3° à 4° à la déviation de l'essence primitive.

C'est ainsi que toutes les essences dont la déviation polarimétrique était inférieure à + 3° m'ont donné une déviation lévogyre du premier dixième. Cette déviation faiblement lévogyre ne saurait être considérée comme un signe d'adultération par l'essence de térébenthine

(1) Schimmel. — Bulletin semestriel, octobre 1911, p. 80.

qui donnerait une déviation lévogyre beaucoup plus accentuée. Schimmel (1) estime que la détermination de la déviation du premier dixième doit être supprimée.

Avant d'envisager les falsifications possibles, j'ajouterai que, en ce qui concerne le sens du pouvoir rotatoire de cette essence, Schimmel signale (2) que les essences d'origine anglaise sont généralement lévogyres et dit (3) que les essences d'origines anglaise et espagnole peuvent être légèrement lévogyres.

RECHERCHE DES FALSIFICATIONS

Cette essence ne présentant pas une valeur marchande élevée ne pourra être l'objet de falsifications obtenues par des produits de grande valeur commerciale. Deux essences, l'essence de camphre et l'essence de térébenthine, employées seules ou mélangées, sont signalées comme servant à sa falsification.

L'addition de camphre ou d'essence de camphre augmentera la densité et le pouvoir rotatoire et diminuera la solubilité dans l'alcool, celle d'essence de térébenthine (seul cas où le Codex prévoit une pareille falsification) agira énergiquement sur la densité, la solubilité et le pouvoir rotatoire si l'essence de térébenthine est d'origine française, mais n'influera pas sur cette détermination si elle est d'origine américaine ou grecque. Dans ce cas la diminution de la solubilité permettra de reconnaître l'adultération.

---

(1) Schimmel. — Bulletin semestriel, avril 1912, p. 144.
(2) Schimmel. — Bulletin semestriel, octobre 1910, p. 108.
(3) Schimmel. — Bulletin semestriel, avril 1912, p. 144.

CONCLUSIONS

En résumé, il résulte de l'étude de cette essence que la solubilité dans l'alcool à 90° paraît être l'essai le plus intéressant à conseiller. On devra exiger impérieusement une solubilité parfaite dans la moitié de son volume d'alcool à 90°. Pour effectuer cette détermination, il sera utile d'opérer sur deux centimètres cubes en observant les précautions que j'ai indiquées en étudiant la solubilité en général. Cette solution alcoolique ne devra pas être fortement acide.

La densité pourra être légèrement inférieure à 0,900, mais jamais supérieure à 0,920, le pouvoir rotatoire généralement dextrogyre pourra être faiblement lévogyre. Dans les cas douteux, on pourrait exiger, ainsi que le prescrit la P. U. S. A., que la teneur en alcool total évaluée en bornéol soit supérieure à 9 p. 100, minimum observé par Schimmel (1) dans une essence pure.

(1) Schimmel. — Bulletin semestriel, octobre 1910, p. 108.

CHAPITRE IV

FAMILLE DES PHÉNOLS

Dans cette famille figurent l'essence de thym caractérisée par la présence du thymol et du carvacrol, l'essence de girofle par celle de l'eugénol avec parfois une faible quantité d'acétyleugénol, les essences d'anis et de badiane par celle d'un éther phénolique, l'anéthol.

Les phénols (thymol, carvacrol, eugénol) pourront se doser, comme nous l'avons vu, au moyen de solutions appropriées de soude, les éthers phénoliques pourront être dosés par la méthode de Zeisel qui consiste à fixer par chauffage avec une solution d'acide iodhydrique le radical méthyle du méthoxyle. Il se forme de l'iodure de méthyle qui peut être titré par une solution de nitrate d'argent. Cette méthode générale, d'une exécution délicate, est peu employée dans le cas des essences contenant de l'anéthol, car, ce corps ayant un point de solidification facile à déterminer, la méthode chimique cédera le pas à la méthode cryoscopique.

Groupe du thymol et du carvacrol

Essence de thym

Cette essence, dont la valeur est surtout due à la présence de deux phénols (thymol et carvacrol), renferme ces éléments en proportion très variable. Elle contient à côté de ceux-ci des hydrocarbures (pinène et cymène) et des alcools (linalol et bornéol).

Le Codex lui consacre les lignes suivantes :

« Essence retirée par distillation à la vapeur des sommités fleuries du thym. Elle renferme une proportion de phénols (thymol et carvacrol) pouvant atteindre 30 p. 100.

Caractères. — L'essence de thym est un liquide incolore ou jaune pâle, à saveur poivrée, dont la densité varie de 0,909 à 0,950; elle est soluble dans les huiles grasses.

Essai. — Une partie d'essence de thym doit se dissoudre, en donnant un liquide limpide, dans 3 parties du mélange alcoolique suivant : 100 parties en volume d'alcool à 90° et 14 parties d'eau.

Dosage des phénols. — Versez dans un tube gradué 10 centimètres cubes de lessive de soude et 20 centimètres cubes d'eau distillée ; ajoutez 5 centimètres cubes d'essence de thym et agitez fortement. Par le repos, la partie insoluble se sépare et son volume ne devra pas être supérieur à 4 centimètres cubes, ce qui indique une proportion de phénols d'environ 20 p. 100. »

Il me paraît nécessaire de commenter quelques-unes de ces données.

A la fin du premier paragraphe, relatif à la constitution et à la préparation de l'essence, la phrase « elle renferme une proportion de phénols pouvant atteindre 30 p. 100 » ne me paraît pas offrir toute la clarté désirable. Il semblerait que ce 30 p. 100 fût un maximum, et cependant 18 essences sur 36, dont j'ai conservé les résultats d'analyse, soit 50 p. 100, me donnèrent un résultat nettement supérieur à ce chiffre. Il me paraît plus exact de dire que l'essence renferme une teneur en phénols voisine de 30 p. 100, si elle est d'origine française, l'essence espagnole pouvant présenter, comme nous le verrons plus loin, un pourcentage de phénols beaucoup plus élevé.

En ce qui concerne la coloration, je ne saurais trop m'élever contre les prescriptions du Codex. Les produits de tête de rectification de cette essence à peu près privés de phénol peuvent seuls être incolores, et si, par rectification à la vapeur ou mieux par distillation sous pression réduite, il est possible d'obtenir une essence jaune pâle, cette coloration passe rapidement au rouge, puis au rouge brun.

Le Codex ne dit pas à quelle température se rapportent les chiffres fixés pour la densité. Si c'est à la température de + 15° C., le minimum 0,909 me paraît un peu élevé, car j'ai analysé, le 30 janvier 1911, une essence répondant aux autres données du Codex et dont la densité ne fut que de 0,9065. Sans demander avec Gildemeister, Simon, Jeancard et Satie, le deuxième Congrès de la répression des fraudes et la plupart des pharmacopées, que ce minimum soit ramené à 0,900, je suis d'avis que l'on admette le chiffre de 0,905 à + 15° C.

Quant au maximum de 0,950 admis par Charabot, Gildemeister et le 2e Congrès de la répression des fraudes, il peut, me semble-t-il, être maintenu, bien que je n'aie jamais rencontré d'essence dont la densité à + 15° C. fût supérieure à 0,948.

L'essai de solubilité dans l'alcool à 78° prescrit par le Codex est très intéressant et doit être toujours exigé.

Le dosage des phénols par la soude à 10 p. 100 préconisé par cet ouvrage donne d'excellents résultats, mais il pourra être remplacé par le dosage effectué à l'aide d'une solution de 5 p. 100 dans le ballon de 100-110.

Dans le cas où l'on désire obtenir un dosage très précis, il est nécessaire d'avoir recours au procédé Messinger et Wortmann (Deutsche chemische Gesellschaft, 23,2753) perfectionné par Kremers et Schreiner (Pharmaceutical Journal Review, 14, 1896, 321) qui consiste à précipiter le phénol (thymol ou carvacrol) par l'iode. Je rappelle en quelques mots ces données reproduites à peu près dans les mêmes termes par Charabot (p. 523) et Simon (p. 55).

Peser 5 centimètres cubes d'essence dans une burette bouchée à l'émeri divisée en dixièmes de centimètre cube. Agiter le tout avec force et laisser reposer.

Faire couler la solution sodique dans un ballon de 100 centimètres cubes et renouveler l'épuisement jusqu'à ce que le volume d'essence non combinée reste invariable. Porter à 100, prélever 10, verser dans un ballon de 500 et ajouter un excès de solution normale d'iode.

S'assurer que la précipitation est complète en prélevant quelques gouttes de cette solution qui, versées dans un tube à essai et acidulées par l'acide chlorhydrique, doivent conserver la coloration brune caractérisant

l'excès d'iode et ne pas présenter un aspect laiteux qui serait dû au thymol biiodé précipité. L'excès d'iode étant ainsi démontré, aciduler avec l'acide chlorhydrique dilué, compléter avec de l'eau à 500 et doser sur 100 l'iode en excès au moyen d'une solution décinormale d'hyposulfite de soude. Chaque centimètre cube de liqueur d'iode absorbé par le phénol (thymol ou carvacrol) correspond, disent ces auteurs, à 0,003741.

Comme une molécule de thymol ou de carvacrol $C^{10}H^{14}O = 150$ s'unit à quatre molécules d'iode soit 127 et deux molécules de soude pour former du thymol biiodé ou aristol selon l'équation

$C^{10}H^{14}O = 4\,I + 2\,NaOH = C^{10}H^{12}I^2O + 2\,NaI + 2H^2O$

je comprends fort bien que 127 corresponde à $\frac{150}{4} = 37{,}5$ de thymol et que par suite un centimètre cube de solution décinormale d'iode corresponde à 0,00375 de thymol, mais je ne peux trouver de raison pour expliquer le chiffre de 0,003741 prescrit par les auteurs de cet intéressant procédé de dosage.

J'ai cru utile de faire contruire, en 1910, un tube spécial de 25 centimètres cubes environ de capacité totale pour faciliter cette opération. Ce tube, dont l'extrémité arrondie peut reposer sur un support circulaire en bois qui l'accompagne, est muni d'un petit robinet en verre placé à moins d'un centimètre du fond. J'ai fait graduer ce tube en centimètres cubes jusqu'au cinquième centimètre cube où j'ai fait placer un trait circulaire et en demi-centimètres cubes du cinquième au dixième centimètre cube.

La légèreté de cet appareil permet de le tarer sur une balance de précision et, après l'avoir rempli d'essence jusqu'au trait circulaire, de déterminer à moins de 5 milligrammes ce poids qui varie généralement de

4 gr. 550 à 4 gr. 750. L'épuisement à la soude se fait très facilement et l'on peut suivre sans difficulté la diminution du volume d'essence dans l'éther de pétrole. L'erreur qui pourrait être due à la faible quantité de phénol restant dans la solution sodique à l'extrémité du robinet est pratiquement négligeable.

Les auteurs de cette méthode de dosage n'indiquent pas quel serait le volume de la solution normale d'iode qui assurerait un excès de ce corps.

J'ai calculé que 10 centimètres cubes de cette solution correspondant à environ 80 p. 100 de thymol seront, dans tous les cas, une quantité largement suffisante pour arriver à ce résultat.

Quelles limites faut-il fixer à la teneur en phénols?

La limite supérieure peut atteindre 70 p. 100 ainsi que le dit Gildemeister (p. 765) et que je l'ai constaté moi-même sur une essence d'origine espagnole analysée le 23 juillet 1913, la limite inférieure peut varier selon le plus ou moins de soin apporté à la distillation. Bien que Jeancard admette comme normal le chiffre de 5 p. 100, j'estime que des essences aussi peu chargées en phénols ne doivent pas être acceptées comme commerciales et que le minimum ne doit pas être inférieur au chiffre de 18, proposé par le 2e Congrès de la répression des fraudes.

Pour la première fois je n'ai pas parlé de la déviation polarimétrique. Cette donnée, très difficile à observer dans cette essence habituellement de coloration très foncée, est cependant prescrite par P. U. S. A. qui exige une déviation lévogyre. C'est généralement le sens de la faible déviation présentée par cette essence. Oskar Simon (p. 55) indique une déviation faiblement lévogyre, Jeancard et Satie (p. 181) fixent comme limites de déviation

— 5° à + 5°. Ces derniers auteurs (1), en étudiant les produits obtenus par le fractionnement à la vapeur d'eau de 55 kilogrammes d'essence, ont trouvé que les produits passant en premier lieu présentaient une déviation dextrogyre de + 3°, que les produits passant ensuite déviaient à gauche jusqu'à — 3° le plan de la lumière polarisée et que, en fin de distillation, l'essence très riche en phénol devenait inactive.

RECHERCHES DES FALSIFICATIONS

Les falsifications sont ici les mêmes que celles que nous avons rencontrées dans l'étude de l'essence de romarin, c'est-à-dire l'essence de camphre et l'essence de térébenthine.

L'essence de camphre pourrait être décelée par son pouvoir rotatoire dextrogyre assez élevé, mais, à cause de la difficulté de déterminer la déviation polarimétrique de l'essence de thym, elle sera toujours fort difficile à reconnaître directement. Il sera intéressant, si l'examen olfactif fait présumer une pareille altération, de déterminer la déviation polarimétrique après rectification à la vapeur d'eau.

L'essence de térébenthine abaissera la densité et rendra l'essence insoluble dans les conditions précisées par le Codex.

CONCLUSIONS

De l'étude de cette essence, il me paraît résulter que les conditions exigées par le Codex, à l'exception de

(1) Bulletin de la Société chimique, 3, 25, p. 893.

celle concernant la solubilité, pourraient être modifiées ainsi :

« L'essence de thym peut renfermer des phénols (thymol et carvacrol) en proportion très variable (18 à 70 p. 100).

Sa densité prise à + 15° C. peut varier de 0,905 à 0,950.

Cette essence devant contenir au moins 18 p. 100 de phénols ne sera jamais incolore. La coloration variera du jaune pâle au rouge brun sans que l'on puisse cependant établir un rapport entre cette coloration et la teneur en phénols.

Les phénols pourront être dosés par la soude à 10 ou à 5 p. 100. Pour un dosage très précis il sera nécessaire d'avoir recours à la méthode de Messinger et Wortmann. »

Groupe de l'eugénol

Essence de girofle

Cette essence est caractérisée, ainsi que le signale fort justement le formulaire des hôpitaux militaires dans ses éditions de 1908 et de 1917, par la présence d'un phénol (l'eugénol) et d'un sesquiterpène (le caryophyllène).

Le Codex lui consacre l'article suivant que je reproduis intégralement :

« Essence retirée des clous de girofle par distillation avec l'eau ; elle renferme 70 à 85 centièmes d'eugénol.

Caractères. — L'essence de girofle est un liquide

jaune clair se fonçant avec le temps ; d'une densité variant de 1,055 à 1,068 à + 15° ; soluble dans parties égales d'alcool à 95° et dans deux parties d'alcool à 70°.

Elle est faiblement lévogyre.

Essai. — 1° Dissolvez deux gouttes de l'essence dans 5 centimètres cubes d'alcool à 90°, puis ajoutez une goutte de perchlorure de fer : le liquide devra se colorer en vert émeraude ;

2° Agitez l'essence avec son volume d'ammoniaque officinale : il devra se faire une masse semi-solide, jaunâtre, cristallisée ;

3° Agitez fortement cinq gouttes de l'essence avec 10 centimètres cubes d'eau de chaux : il devra se produire un précipité floconneux, jaunâtre, s'attachant en partie aux parois du vase ;

4° Agitez 1 centimètre cube de l'essence avec 20 centimètres cubes d'eau distillée, filtrez sur un filtre mouillé ; ajoutez au liquide filtré une goutte de perchlorure de fer : le liquide devra prendre une teinte gris-verdâtre et non bleue ou violette (phénol) ;

5° Mélangez 4 centimètres cubes d'alcool à 95° et 2 centimètres cubes d'eau ; ajoutez 3 centimètres cubes de l'essence : vous devrez obtenir une solution complètement limpide (pétrole, essence de térébenthine).

Dosage de l'eugénol. — Dans un ballon semblable à celui qui sert au dosage de l'aldéhyde cinnamique dans l'essence de cannelle de Ceylan (voir p. 236), introduisez successivement 10 centimètres cubes d'essence de girofle et 100 centimètres cubes de potasse aqueuse à 5 p. 100. Agitez le mélange pendant 5 minutes et laissez reposer. Quand la séparation des liquides sera complète, ajoutez de la solution de potasse en quantité suffisante pour que la surface de séparation

affleure exactement au zéro de l'échelle ; le volume du liquide supérieur ne devra pas dépasser 2 centimètres cubes, ce qui indique, pour l'essence essayée, une proportion d'eugénol d'au moins 80 p. 100 en volume. »

L'examen comparatif de ces données avec les résultats signalés par de nombreux chimistes et ceux de mes 10 analyses personnelles m'impose les remarques suivantes.

- Le Codex indique d'une part que cette essence renferme de 70 à 85 centièmes d'eugénol et dit d'autre part, ce qui semble contradictoire, que la teneur en phénol ne doit pas être inférieure à 80 p. 100. La préférence doit, me semble-t-il, être accordée au premier minimum de 70 p. 100 admis aussi par Gildemeister et qui est également voisin du chiffre de 72 p. 100 que me donna le 26 janvier 1911 une essence d'excellente qualité ; quant au maximum de 85 p. 100, il est fort souvent dépassé, car, sur les 10 essences que j'analysai, 5 accusèrent une teneur variant de 86 à 92 p. 100. Ce chiffre de 92 prévu comme maximum par Charabot, Jeancard et le formulaire des hôpitaux militaires (édition 1908 et 1917) paraît préférable à celui de 85.

Le Codex fixe à cette essence des limites assez étroites pour la densité. La limite inférieure de 1,055 que le formulaire des hôpitaux militaires de 1908 indiquait également me paraît beaucoup trop élevée : Charabot, Gildemeister, admettent 1,045 comme minimum. J'ai trouvé également qu'une essence d'excellente qualité analysée le 1er décembre 1911, qui présentait une teneur en phénols de 80 p. 100, une solubilité parfaite dans son volume d'alcool et n'agissait pas sur le plan de la lumière polarisée, avait une densité de 1,046 à + 15° C.

La limite supérieure de 1,068 fixée également par le formulaire des hôpitaux militaires et le deuxième Congrès de la répression des fraudes me paraît devoir être maintenue bien que Charabot, Gildemeister, Simon et la plupart des pharmacopées admettent le chiffre de 1,070 et que les pharmacopées italienne et japonaise admettent même 1,074. Je n'ai jamais eu l'occasion d'analyser des essences dont la densité à + 15° C. fût supérieure à 1,060, mais je ne saurais fixer ce chiffre comme maximum, n'osant établir une pareille conclusion sur un nombre aussi restreint d'analyses.

En ce qui concerne la rotation, la valeur de la déviation polarimétrique de cette essence est quelquefois difficile à déterminer ; généralement faiblement lévogyre (Gildemeister lui assigne les limites 0° à — 1°10'), Charabot la signale comme faiblement dextrogyre. Je n'ai jamais rencontré d'essence dextrogyre, mais toujours trouvé que la déviation était lévogyre et ordinairement voisine de — 0°30'.

Les essais 2 et 3 ne sont pas importants mais les essais 1 et 4 (ce dernier surtout) sont à conseiller très vivement. Pour procéder à cet essai, il sera préférable d'employer l'eau distillée chaude ainsi que le prescrit Gildemeister (p. 623) dans la recherche de l'acide phénique. L'essai 5 est en contradiction avec le caractère de solubilité dans 2 parties d'alcool à 70°, fixé dans la description de l'essence, car l'alcool formé par 1 centimètres cubes d'alcool à 95° et 2 centimètres cubes d'eau est de l'alcool titrant de 63° à 64° ; je dois reconnaître cependant que l'essence de girofle présente ordinairement cette plus grande solubilité.

Quant au dosage de l'eugénol, j'estime, ainsi que je l'ai déjà dit au sujet des phénols en général, qu'il peut

être effectué dans un ballon de 100-110 et qu'il est préférable (voir dosage des phénols) de remplacer la solution de potasse à 5 p. 100 par une solution de soude à 3 p. 100. L'essence renfermant à côté de l'eugénol une quantité plus ou moins élevée d'acétate d'eugényle dont l'importance au point de vue parfum est égale à celle de l'eugénol, il sera nécessaire de saponifier cet éther. Il suffira, pour arriver à ce but, de chauffer 10 minutes, au bain-marie, l'essence traitée par la solution sodique, ainsi que le conseille Oskar Simon (p. 17).

RECHERCHE DES FALSIFICATIONS

De très nombreuses falsifications ont été signalées. Charabot (p. 623) mentionne l'adultération possible par les essences de copahu, de bois de cèdre, de térébenthine, par l'extrait alcoolique de clous de giroffe et par les huiles grasses. Gildemeister (p. 623) signale l'addition frauduleuse d'essence de cèdre, de copahu et de gurjum et celle d'acide phénique.

Les essences de cèdre, de copahu, de gurjum et de térébenthine sont reconnaissables à l'insolubilité dans l'alcool à 70° ; elles se reconnaîtraient (si la coloration trop foncée n'empêchait pas l'examen polarimétrique) à la déviation qui deviendrait fort inférieure à — 1°, sauf dans le cas de térébenthine américaine où, par contre, elle serait trop dextrogyre. L'essence de térébenthine serait aussi très facile à déceler par distillation fractionnée, car cette essence, à l'exception de faibles quantités d'alcool méthylique et de furfurol qui distillent d'ailleurs avant + 100° C., ne doit pas commencer à distiller avant + 250° C., tandis que le pinène distille à + 156° C.

Les huiles grasses, et en particulier l'huile de ricin,

ont été également employées dans un but frauduleux. La solubilité moindre dans l'alcool à 70° et un résidu d'évaporation fort élevé dont l'indice de saponification serait voisin de 200 permettent de diriger les recherches sur cette voie.

Le pétrole se reconnaîtra aussi à l'insolubilité dans l'alcool à 70° et se reconnaîtrait des autres produits insolubles par la résistance à l'action des acides forts que présenterait une essence ainsi falsifiée.

Enfin une adultération très fréquente est l'addition de terpènes provenant soit de la préparation d'eugénol, soit de la préparation « d'essence de girofle déterpénée ».

Ces terpènes, terme commercial sous lequel ce produit est proposé, sont constitués, ainsi que nous l'avons vu précédemment en étudiant les falsifications possibles de l'essence de cannelle, par du caryophyllène. Leur densité est voisine de 0,905, leur déviation polarimétrique de — 8°, leur solubilité est faible (1 partie dans 10 parties d'alcool à 90°).

Ils abaissent donc la densité, augmentent la déviation polarimétrique, diminuent la solubilité s'ils sont employés à dose très élevée, mais employés à la dose de 5 à 10 p. 100 ils seront impossibles à déceler.

CONCLUSIONS

Les caractères et les essais exigés pour cette essence peuvent, me semble-t-il, être ainsi modifiés :

La densité à + 15° C. pourra varier de 1,045 à 1,068.

Le pouvoir rotatoire très faiblement actif est généralement lévogyre et ne devra pas dépasser — 1°.

La solution devra toujours se produire dans au moins 2 parties d'alcool à 70°, mais l'essence devra être exami-

née attentivement si elle ne répond pas à l'essai 5 du Codex. Dans ce cas-là généralement l'essence soluble dans 2 parties d'alcool à 70° se troublera par excès de ce dissolvant (3 à 5 parties).

La teneur en eugénol pourra varier de 70 à 92 p. 100.

Groupe de l'anéthol

Les essences d'anis et de badiane rattachées à ce groupe présentent une constitution si voisine que les indications générales relatives soit à la détermination au point de vue de la solidification, soit à la plupart des falsifications que je serai amené à donner au sujet de l'essence d'anis, s'appliqueront à l'essence de badiane.

En ce qui concerne les soins à prendre pour la conservation de ces essences, je me permettrai d'insister sur la nécessité de les tenir en flacons pleins et bien bouchés, car l'action de l'air produit une oxydation et une polymérisation qui se traduisent par l'abaissement du point de solidification et l'élévation de la densité et de la solubilité.

Essence d'anis

Le Codex lui consacre l'article suivant :

« Essence retirée par distillation à la vapeur des fruits d'anis vert ; elle renferme de 80 à 90 centièmes d'anéthol.

Caractères. — L'essence d'anis est un liquide incolore, très réfringent, à odeur d'anis, à saveur sucrée ; sa densité varie de 0,980 à 0,990 à + 17° ; elle se solidifie de + 18° à + 14° ; elle est soluble dans 3 parties d'alcool à 90°.

Elle est faiblement lévogyre.

Essai. — La solution alcoolique d'essence d'anis doit être neutre au papier de tournesol ; elle ne doit pas se colorer par addition de perchlorure de fer (phénol). »

Avant d'étudier les caractères et les essais, j'ajouterai, ainsi que le conseille Charabot au sujet de la préparation de cette essence, de ne pas laisser descendre au-dessous de + 15° l'eau du réfrigérant, car à cette température l'essence peut parfois se prendre en masse.

La densité, dit le Codex, sera déterminée à 17°. Bien que quelques pharmacopées (italienne, danoise, suisse) fixent à 15° les limites attribuées à cette constante, je crois préférable, puisque la densité n'est pas déterminée à + 15°, de conseiller le choix de la température de + 20° qui a été celle admise par le deuxième Congrès de la répression des fraudes. Les limites 0,980 à 0,990 pourront être conservées. Dans les 7 lots d'essences d'Espagne et de Russie reçues dans des canistres de plomb d'origine que j'ai eu l'occasion d'analyser, la densité déterminée à + 20° varia en effet de 0,981 à 0,984.

Le Codex dit qu'elle se solidifie de + 18° à + 14°. Cette expression est inexacte, car l'essence peut rester en surfusion à + 14° et même à une température plus basse. S'il entend fixer entre ces deux chiffres les limites du point de solidification, il me paraît être dans l'erreur. Charabot, Gildemeister, Jeancard, le deuxième Congrès de la répression des fraudes demandent + 15° à

+ 19°. Simon admet les limites plus étroites de + 17° à + 19°. C'est dans ces limites, de + 17°3 à + 18°4, que se sont fixés les points de solidification des essences que j'ai examinées. Je serais d'avis que cette limite minimum de + 17°, généralement garantie par les producteurs d'essence, soit exigée par le Codex. Pour déterminer exactement le point de solidification, il sera nécessaire de ne pas laisser refroidir trop énergiquement et de se servir d'un thermomètre au 1/5. On le plonge dans l'éprouvette contenant l'essence dont on vient généralement de déterminer la densité à la balance aréothermique et l'éprouvette sera mise dans un cristallisoir contenant de l'eau dont on abaissera la température par addition de glace. Sans demander à ce que la température indiquée par le thermomètre soit abaissée à + 13°, ainsi que le conseille le formulaire des hôpitaux militaires (édition 1917, p. 124), j'estime, ainsi que le préconise Gildemeister (p. 607), qu'elle ne doit pas descendre de plus de 5° au-dessous de son point de solidification, c'est-à-dire ne pas dépasser + 12° C. A cette température la surfusion pourra cesser soit en agitant vivement le thermomètre dans l'essence, soit en y faisant tomber un petit cristal d'anéthol. Après avoir noté exactement le point de solidification (maximum atteint par la colonne ascensionnelle du thermomètre), on pourra facilement déterminer le point de fusion que j'ai toujours trouvé supérieur de 2° environ au point de solidification, les différences observées entre ces deux points ayant varié de 1°8 à 2°2.

Je suis en complet accord avec le Codex au sujet de la solubilité. J'ai constaté que l'essence était toujours soluble dans 3 parties d'alcool à 90°, la solubilité ayant été obtenue selon les échantillons dans 1 part. 6 au mini-

mum à 2 part. 6 au maximum de cet alcool. J'estime, en conséquence, qu'il n'y a pas lieu d'admettre la solubilité d'une partie d'essence dans 5 parties d'alcool à 90° indiquée par Charabot et Gildemeister.

L'essence doit, comme l'exige le Codex, être faiblement lévogyre, la déviation polarimétrique est généralement voisine de — 1°: 3 essences sur 7 me donnèrent exactement ce chiffre, les déviations des 4 autres varièrent de — 0°40' à — 1°20'.

La pharmacopée suisse (1) admet — 2° comme déviation maximum. Ce chiffre de — 2° est aussi proposé (2) par le « British pharmaceutical Codex » pour les essences d'anis et de badiane. Charabot a admis la limite de — 1°50' et le formulaire des hôpitaux militaires, dans dans ses éditions de 1908 et de 1917, la valeur — 1°83 qui correspond au même chiffre, ainsi que l'a démontré Salles (3).

En ce qui concerne les essais prescrits par le Codex, je crois utile de ne pas exiger que la solution alcoolique soit rigoureusement neutre, l'anéthol pouvant toujours être accompagné d'une faible quantité d'acide anisique, et d'ajouter qu'une coloration en violet par le perchlorure de fer indiquerait nettement l'addition de phénol.

RECHERCHE DES FALSIFICATIONS

Les essences signalées par les auteurs comme pouvant servir à l'adultération de l'essence d'anis sont nombreuses, mais quelques-unes d'entre elles, même em-

(1) Schimmel. — Bulletin semestriel, avril 1908, p. 129.

(2) Schimmel. — Bulletin semestriel, octobre 1908, p. 137.

(3) Salles. — Etude comparée du Codex et du formulaire des hôpitaux militaires, p. 71.

ployées à faible dose, modifieraient tellement les trois principales constantes physiques (densité, déviation polarimétrique, solubilité) que leur emploi me paraît fort improbable. C'est ainsi que l'addition d'essence de térébenthine signalée par Gildemeister abaisserait, à la dose de 1 p. 100, la densité de plus d'une unité de la troisième décimale, ce qui rendrait impossible, dans les essences que j'ai analysées, une addition supérieure à 3 p. 100, la densité n'ayant jamais été trouvée supérieure à 0,984.

Les additions d'essence de bois de cèdre et d'essence de copahu indiquées aussi par cet auteur abaissent la densité d'une manière moins sensible, mais entravent la solubilité de l'essence dans l'alcool à 90°, alcool dont il faudra 10 parties pour solubiliser 1 partie de ces essences. J'ajouterai cependant que, si l'essence de cèdre est un adultérant assez facile à reconnaître, le « cédrol », qui pourrait lui être substitué, serait très difficile à reconnaître à la dose de 5 p. 100. J'ai, en effet, analysé un produit sous ce nom qui avait une densité à + 15° C. de 0,961, une déviation polarimétrique de — 15°20', était soluble dans 4 parties d'alcool à 90° et accusait une teneur de 18,2 en cédrol.

J'ai calculé que les constantes d'une bonne essence d'anis ne seraient pas modifiées suffisamment pour mettre sur la voie d'une falsification, car la densité serait abaissée d'une unité de la troisième décimale, la déviation de moins d'un degré polarimétrique et la solubilité ne serait pas changée.

Le blanc de baleine signalé également par Gildemeister aurait été ajouté comme dans l'essence de rose pour relever le point de solidification. Chevallier dit à ce sujet (p. 580) que Capdeville, en 1854, constata la présence

dans une essence d'anis de 35 p. 100 de ce corps. Il l'isola par l'alcool froid à 95° qui ne dissout que l'essence d'anis.

Charabot, Chevallier et le formulaire des hôpitaux militaires signalent la falsification plus probable par le stéaroptène de l'essence de fenouil. L'odeur caractéristique de fénone dont il n'est pratiquement pas possible de débarrasser complètement ce stéaroptène et surtout la déviation polarimétrique dextrogyre décèleront ce corps. Il est donc indispensable d'exiger pour cette essence une déviation toujours lévogyre.

Enfin une falsification à peu près impossible à reconnaître est l'addition d'essence de badiane qui présente, ainsi que nous allons le voir, presque les mêmes caractères que l'essence d'anis. Charabot estime que l'addition de cette essence pourrait être reconnue par la coloration jaune-brun que prendrait l'essence par addition d'une solution alcoolique d'acide chlorhydrique, l'essence d'anis pure prenant dans ces conditions une coloration bleue ou rougeâtre selon la concentration de cet acide.

Le formulaire des hôpitaux militaires a adopté cette prescription. Cette réaction, comme toutes les réactions de coloration, n'est pas toujours aussi précise et ce serait un leurre que de croire pouvoir affirmer ainsi la présence ou l'absence de badiane. On ne peut se fier qu'à l'odorat ou à une étude plus approfondie pour isoler des éléments tels que l'éther éthylique de l'hydroquinone qui peut se rencontrer dans l'essence de badiane et ne se trouve jamais dans l'essence d'anis.

CONCLUSIONS

Les données du Codex devraient, me semble-t-il, être modifiées et condensées ainsi :

« L'essence d'anis de bonne qualité est un liquide incolore et très réfringent qui doit présenter les caractères suivants :

Densité variant à 20° C. de 0,980 à 0,990.

Point de solidification + 17° C. au minimum.

La déviation polarimétrique, toujours lévogyre, ne devra jamais être inférieure à — 2°.

Cette essence sera soluble dans 3 parties d'alcool à 90° en donnant une solution neutre ou très faiblement acide au tournesol et qui ne se colorera pas en violet par addition de perchlorure de fer. »

Essence de badiane

Dans l'article consacré à cette essence, le Codex reproduit presque intégralement l'article de l'essence d'anis. Il prescrit les mêmes limites, mais les fixe à + 15°, indique qu'elle se solidifie au-dessous de cette température et qu'elle doit être faiblement lévogyre.

La densité de cette essence, dont le point de solidification est généralement plus bas que celui de l'essence d'anis, peut être déterminé à + 15°. Cinq essences reçues dans des canistres en plomb d'origine m'ont donné des densités variant de 0,983 à 0,987 à cette température.

C'est avec raison que les auteurs du Codex admettent que la solidification a toujours lieu au-dessous de + 15° C., mais ils auraient mieux fait de fixer un point

de solidification minimum, l'indication « au-dessous de + 15° » étant vraiment par trop insuffisante. J'ai trouvé en refroidissant l'essence vers + 10° C., ainsi que le conseille Gildemeister, que le point de solidification des cinq essences dont j'ai précédemment parlé varia de + 15°6 à + 17° et j'estime, ainsi que le conseille Schimmel (1), que l'on doit exiger un minimum de + 15.

La déviation polarimétrique que le Codex prescrit lévogyre a été l'objet de nombreux articles. Elle est en général faiblement lévogyre, mais des déviations faiblement dextrogyres ont pu être observées. Les chimistes de Schimmel (2) mentionnent la déviation dextrogyre de cinq échantillons qui présentaient une densité un peu supérieure à 0,990. L'origine de ces essences n'était d'ailleurs pas conforme aux données du Codex, car elles provenaient des fleurs et non des fruits de l'arbre à badiane. Dans le bulletin suivant (3) ils signalent que Umney, guidé par quelques communications de J.-L. Simon, a publié dans le « Chemist and Druggist » (54, 1899, I, p. 323) que ces essences proviennent des feuilles et des sommités et renferment une forte proportion d'aldéhyde anisique qui abaisse le point de solidification.

Ces chimistes mentionnent encore (4) l'examen d'une essence d'excellente constitution (D à + 15° = 0,9893, point de solidification + 18°, soluble dans 2 parties d'alcool à 90°) qui avait une déviation polarimétrique de + 0°18'. Je conseille d'admettre le maximum + 0°36' indiqué par Gildemeister (p. 435).

---

(1) Schimmel. — Bulletin semestriel, avril 1897, p. 9.
(2) Schimmel. — Bulletin semestriel, octobre 1898, p. 10.
(3) Schimmel. — Bulletin semestriel, avril 1899, p. 12.
(4) Schimmel. — Bulletin semestriel, octobre 1903, p. 14.

En ce qui concerne la solubilité, j'estime qu'il faut exiger que 1 partie d'essence soit soluble dans 3 parties d'alcool à 90° (cette solubilité est aussi celle indiquée par Charabot et Gildemeister) et ne pas admettre les limites de solubilité de 1 partie d'essence dans 5 parties d'alcool indiquée par Jeancard et à fortiori celle dans 6 parties préconisée par le deuxième Congrès de la répression des fraudes. Les essences d'origine que j'ai analysées ont toujours été solubles dans 2 part. 2 à 3 parties d'alcool à 90°.

Cette solution alcoolique, qui ne devra pas se colorer en violet par addition de perchlorure de fer, pourra ne pas donner, comme dans le cas de l'essence d'anis, une réaction presque neutre au tournesol, car l'essence de badiane peut contenir une quantité un peu plus élevée d'acide anisique et présenter un indice pouvant s'élever au maximum à 0,84 (1).

RECHERCHE DES FALSIFICATIONS

Les falsifications à envisager sont à peu près les mêmes que celles de l'essence d'anis à laquelle nous pouvons nous reporter pour étudier les adultérations par les essences de térébenthine, de bois de cèdre et de copahu.

J'ajouterai que les chimistes de Schimmel se sont occupés fort souvent des falsifications de cette essence.

Ils signalent (2) la difficulté de falsifier cette essence par le blanc de baleine qui abaisse la densité et la solubilité.

---

(1) Jeancard et Satie. — Abrégé de la chimie des parfums, p. 130.

(2) Schimmel. — Bulletin semestriel, octobre 1897, p. 8.

Pour étudier les modifications produites par addition de pétrole, ils ont additionné (1) une essence de bonne qualité, de 5 et de 10 p. 100 de ce corps, et trouvé qu'une pareille addition influe beaucoup plus sur la densité et la solubilité que sur le point de solidification. Avec 5 p. 100 de pétrole, la densité est abaissée de 0,986 à 0,978, la solubilité n'est plus possible dans l'alcool à 90°, tandis que le point de solidification passera de + 18° à + 16°25 qui est encore très normal.

Ils signalent également (2) qu'à leur avis Parry, Umney et Jansen, en se basant sur des essais comparatifs avec une essence pure, déclarèrent à tort fraudée par l'essence de camphre des essences dont le point de solidification était situé entre + 10° et + 12°5 et qui déviaient à droite le plan de la lumière polarisée.

Les essais comparatifs de distillation fractionnée faits par ces chimistes entre une essence de badiane normale et la même privée par réfrigération d'une partie de son anéthol, leur montra qu'il n'y avait pas eu adultération par ajout d'une autre essence mais par soustraction d'une partie de l'anéthol.

Enfin, ils mentionnent (3) que Mann (Perfum and Essential Oil Record, 2, 1911, p. 272), trouvant une essence mal soluble dans l'alcool à 90°, la déclara falsifiée par l'essence de cèdre. A leur avis, cette addition aurait déterminé une déviation fortement lévogyre qui n'a pas été observée. Ils attribuèrent cette falsification à une huile grasse qu'ils isolèrent par distillation à la vapeur d'eau ; l'essence devint soluble dans 2 à 3 parties d'alcool

(1) Schimmel. — Bulletin semestriel, octobre 1898, p. 10.
(2) Schimmel. — Bulletin semestriel, avril 1911, p. 22.
(3) Schimmel. — Bulletin semestriel, avril 1912, p. 29.

à 90° et il resta un résidu insoluble dans l'alcool à 95° qui avait un indice de saponification de 140 à 150 et dont les acides gras isolés présentèrent un point de fusion voisin de + 30° C.

CONCLUSIONS

Il me paraît résulter de l'étude de l'essence de badiane que cette essence devrait répondre aux caractères suivants :

Densité à + 15° de 0,980 à 0,990.

Point de solidification + 15° au minimum.

Déviation polarimétrique + 0°36' à — 2°.

Solubilité : dans 3 parties d'alcool à 90° en donnant une solution qui ne se colore pas en violet par le perchlorure de fer.

CHAPITRE V

FAMILLE DU CINÉOL

En suivant l'ordre adopté par Charabot, je suis amené à traiter après la famille des phénols, celle du cinéol, bien que par sa structure ce corps ait été rapproché du camphre par certains chimistes. Cet élément est un anhydride interne assez répandu dans la nature. On le trouve en quantité notable dans les essences de romarin et d'aspic et il constitue l'élément principal de l'essence de cajeput ou niaouli dont l'emploi sous le nom de goménol fut très répandu au moment de l'épidémie de grippe de 1918 ; c'est aussi l'élément principal de l'essence d'eucalyptus, seule essence de cette famille figurant au Codex.

Essence d'eucalyptus

Afin de pouvoir discuter plus facilement les données du Codex, je crois utile de reproduire intégralement l'article concernant cette essence :

« Essence retirée par distillation à la vapeur des feuilles de l'eucalyptus globulus. Elle doit ses propriétés surtout à l'eucalyptol qu'elle contient.

Caractères. — L'essence d'eucalyptus est un liquide

jaunâtre à odeur aromatique, ayant une densité variant de 0,910 à 0,930 à + 15°, soluble en toutes proportions dans l'alcool à 95° et dans le sulfure de carbone.

Essai. — 1° Portez 5 grammes de l'essence à la température de + 50°; ajoutez peu à peu 1 gramme d'iode pulvérisé et laissez refroidir. Le mélange devra se prendre en une bouillie de cristaux.

2° A 1 centimètre cube de l'essence ajoutez 2 centimètres cubes d'acide acétique cristallisable, puis 2 centimètres cubes d'une solution saturée d'azotite de sodium et agitez doucement : il ne devra pas se produire de masse cristallisée (phellandrène). »

L'essence, dit le Codex, doit provenir uniquement de l'eucalyptus globulus. Le Codex élimine ainsi un certain nombre de qualités d'eucalyptus dont le cinéol ne constitue d'ailleurs pas toujours l'élément principal.

L'essence, généralement jaunâtre, peut aussi être incolore ou jaune verdâtre.

Les limites fixées pour la densité et qui sont celles admises par Charabot, Gildemeister et le deuxième Congrès de la répression des fraudes me paraissent bien choisies. Treize essences, la plupart de provenance algérienne, que j'eus l'occasion d'analyser avaient une densité de 0,918 à 0,930. Dix d'entre elles présentaient une densité de 0,920 à 0,926, et deux seulement une densité inférieure de 0,920, l'une ayant une densité de 0,912, l'autre de 0,916. Celle dont la densité ne fut que de 0,912 avait une teneur en cinéol un peu faible et une solubilité qui me paraissait mauvaise, ainsi que nous allons le voir immédiatement.

La détermination de cette constante, qui n'est prescrite par le Codex que dans l'alcool à 95° et le sulfure de carbone, me paraît fort insuffisante. Je ne reviendrai

par sur la solubilité dans le sulfure de carbone qui ne se produirait pas avec une essence pure ayant retenu un peu d'eau ; quant à la solubilité dans l'alcool à 95°, elle est exacte, mais devrait être complétée ou mieux remplacée par la détermination dans un alcool plus faible. Il serait préférable d'avoir recours à l'alcool à 70° ainsi que l'a fait la pharmacopée italienne. L'essence, d'après cette pharmacopée d'accord avec Gildemeister, devrait être soluble dans 3 parties de ce dissolvant. J'ai constaté, en effet, onze fois sur treize que cette essence était soluble dans cet alcool. Je n'ose cependant pas prescrire une pareille solubilité, car sur les deux dernières essences qui étaient celles dont la densité était inférieure à 0,920, si celle dont la densité était de 0,912 et qui contenait 42 p. 100 de cinéol n'était soluble que dans 5 parties et plus, celle de densité 0,916 titrait 70 p. 100 de cinéol et était soluble dans 4 parties de cet alcool. En admettant au moins ce dernier chiffre, j'estime avec Oskar Simon (p. 37) qu'une essence d'eucalyptus de bonne qualité doit être soluble dans 2 à 4 parties d'alcool à 70°.

La déviation polarimétrique doit être toujours dextrogyre. Elle peut atteindre + 20° d'après Charabot, + 15° d'après Gildemeister et Oskar Simon. Je n'ai jamais observé une déviation aussi élevée, même pour l'essence de densité 0,912 qui me donna le maximum de + 7°10'. Les autres résultats varièrent de + 0°30' à + 5°30' et généralement de + 2° à + 3°.

Le premier essai du Codex permettra de conclure à une teneur élevée en cinéol.

Le second, à l'absence d'essences d'eucalyptus, telles que l'eucalyptus amygdalina, qui renferment une proportion notable de phellandrène.

A la suite de ces essais, le Codex, qui a mentionné au début de son article que cette essence doit ses propriétés à l'eucalyptol, aurait pu indiquer le dosage de ce corps. Pour procéder à ce dosage, je rappellerai, pour mémoire seulement, les méthodes à l'acide bromhydrique, à l'acide phosphorique et au permanganate de potasse, toutes d'une exécution délicate et qui ne donnent pas toujours des résultats comparables, et préconiserai l'emploi de la méthode à la résorcine proposée par les chimistes de Schimmel (1). Elle est basée sur la combinaison cristallisée de cinéol-résorcine que forme le cinéol avec une solution de résorcine à 50 p. 100, combinaison soluble dans un excès de cette solution. Le ballon de 100-110 qui nous a servi à doser les aldéhydes et les phénols pourra être encore utilisé. On y versera 10 centimètres cubes d'essence, on remplira le ballon aux 4/5 avec une solution de résorcine à 50 p. 100 récemment préparée, on agitera 5 minutes et on complétera par addition de la quantité de solution de résorcine nécessaire pour amener dans la partie graduée l'essence non combinée. Il peut arriver, en dosant par ce procédé les essences très riches en cinéol, que la précipitation de cinéol + résorcine cristallisée soit trop abondante pour qu'elle puisse être dissoute entièrement dans un excès de solution de résorcine. On obtiendra dans ce cas la solubilité en additionnant l'essence de 25 p. 100 de térébenthine dont il sera tenu compte dans le calcul.

Ce procédé de dosage simple et facile donnera, dans tous les cas, des résultats suffisamment exacts pour être adopté. Pour obtenir des résultats très précis,

(1) Schimmel. — Bulletin semestriel, octobre 1907, p. 47.

les chimistes de Schimmel (1), ayant constaté que les essences qui à côté du cinéol renferment une forte proportion de corps oxygénés (c'est le cas des essences partiellement privées de cinéol par cristallisation ou par distillation fractionnée) accusaient une teneur trop élevée en cinéol, conseillent de procéder à cette détermination sur la portion distillant de 170° à 190°.

La teneur en cinéol de l'essence d'eucalyptus est assez variable ; Charabot indique 50 à 70, Jeancard 60, le deuxième Congrès de la répression des fraudes 55 à 80, la pharmacopée italienne 70. J'ai trouvé une seule fois, ainsi que je l'ai déjà signalé, une teneur de 42 p. 100 qui me paraît trop faible dans une essence suspecte d'ailleurs d'après la plupart des caractères, une autre fois une teneur de 52 p. 100 dans une essence d'excellente constitution, et dans tous les autres cas une teneur de 60 à 80 p. 100. Je conseillerai en conséquence d'exiger une teneur supérieure ou au moins égale à 50 p. 100.

RECHERCHE DES FALSIFICATIONS

L'essence d'eucalyptus, dont la valeur marchande n'est pas fort élevée, peut être surtout l'objet de soustraction de cinéol. Dans ce cas la proportion de terpènes (pinène, camphène, fénène) devenant beaucoup plus grande, la densité et la solubilité seront diminuées.

Charabot et Gildemeister ne signalent pas de falsifications.

D'après un bulletin de Roure-Bertrand (2), Benett

---

(1) Schimmel. — Bulletin semestriel, avril 1908, p. 126.

(2) Roure-Bertrand.— Bull. scient. et industr., octobre 1905, 2e série, n° 2.

(Chemist and Druggist, 66, p. 33) a signalé la falsification par l'huile de ricin.

Chevallier et Baudrimont conseillent la recherche des essences de térébenthine et de copahu par la solubilité dans l'alcool à 75° dont 1 cent. cub. 6 suffirait pour dissoudre 1 centimètre cube d'essence pure et ne serait plus suffisant pour dissoudre l'essence ainsi adultérée.

CONCLUSIONS

D'après l'ensemble des résultats ou des renseignements que je viens de donner, il me paraîtrait intéressant de modifier de la manière suivante le paragraphe du Codex ayant trait aux caractères que doit présenter une essence de bonne qualité :

« L'essence d'eucalyptus est un liquide incolore, jaunâtre ou jaune verdâtre, ayant une densité variant de 0,910 à 0,930 (plus généralement de 0,920 à 0,926) et une déviation polarimétrique légèrement dextrogyre pouvant atteindre + 6°.

Elle doit être soluble à + 20° dans 2 à 4 parties d'alcool à 70°.

Sa teneur en cinéol dosé par la méthode à la résorcine doit être supérieure à 50 p. 100. »

CHAPITRE VI

FAMILLE DES TERPÈNES ET DES SESQUITERPÈNES

Les essences inscrites au Codex, qui doivent leurs propriétés à la présence de terpènes et de sesquiterpènes, constituent dans la classification de M. Charabot la dernière famille que nous étudierons. Il eût paru, peut-être, plus logique de commencer et non de terminer la deuxième partie de ce travail par l'étude de celles-ci, car les composés que nous avons étudiés jusqu'ici dérivent des hydrocarbures, mais j'ai voulu, en adoptant intégralement la classification que je m'étais proposée, rendre hommage à la chimie française des essences dont M. Charabot est le plus illustre représentant.

Groupe du pinène

Essence de térébenthine

Le Codex n'admet comme essence officinale que l'essence d'origine française fournie par le « pinus pinaster ».

Cette essence, dit-il en tête des caractères, est composée pour la plus grande partie de térébenthène gauche et contient aussi des carbures isomères et souvent des produits d'oxydation. Ce résumé, d'ailleurs très exact, de la constitution chimique de l'essence est suivi de données extrêmement précises fixées pour les constantes physiques parmi lesquelles je critiquerai celles attribuées à la densité et à la rotation.

La densité, dit le Codex, doit être de 0,864 à 15°. Je ne saurais m'élever avec assez de force contre une pareille assertion. Cette essence, n'étant pas un corps pur mais un mélange, ne peut présenter une densité toujours identiquement la même. La plupart des pharmacopées assignent d'ailleurs des limites assez larges à la densité de l'essence de térébenthine brute et même à celle de l'essence rectifiée. En ne nous occupant que de cette dernière, nous trouvons généralement que les limites varient de 0,860 à 0,870. Ce sont également les limites préconisées par le formulaire des hôpitaux militaires de 1908 pour l'essence retirée du « pinus maritima » ; elles ont été modifiées dans l'édition de 1917 de cet ouvrage qui, admettant les autres variétés de pins, les a fixées de 0,850 à 0,865. Cette limite maximum devrait être relevée. J'ai analysé fort souvent de l'essence de térébenthine originaire des Landes et trouvé que le maximum pouvait atteindre 0,871 (maximum indiqué d'ailleurs par la pharmacopée suisse).

La composition de l'essence étant variable, il ne peut être question également de fixer un pouvoir rotatoire moléculaire spécifique.

La déviation polarimétrique de l'essence française, généralement voisine de — 30°, peut varier de — 20° à — 40° ainsi que l'ont signalé la pharmacopée suisse et

le formulaire des hôpitaux militaires de 1908. Celui de 1917 ne mentionne plus de déviation, car, ayant admis toutes les essences de térébenthine, la déviation pourra être soit lévogyre, soit dextrogyre. Cette suppression de l'indication polarimétrique, demandée également par M. le professeur Astruc (1) qui désirerait que l'essence de pin d'Alep soit acceptée comme officinale au même titre que l'essence fournie par le pinus pinaster, pourrait être adoptée par la commission du Codex.

Je ne retiendrai des autres caractères que la solution prescrite dans 7 parties d'alcool à 90°, en demandant que la solubilité dans 8 parties soit tolérée, et, après avoir commenté les essais prescrits par le Codex, je les compléterai par la recherche des falsifications que cet ouvrage ne prévoit pas.

D'après le premier essai, cette essence doit être neutre au tournesol. Cette neutralité n'est pas absolue, car, ainsi que le dit Vèzes, le Syndicat des produits résineux de Bordeaux signale que l'essence de première qualité peut présenter une acidité qui peut atteindre 1 (l'acidité étant ici le poids en grammes de potasse nécessaire pour saturer un litre d'essence) ; le deuxième Congrès de la répression des fraudes a même admis, en adoptant cette proposition, que cette acidité, évaluée comme d'habitude en grammes de potasse par kilogr. d'essence, pourrait atteindre 1,5.

Le deuxième essai, relatif au résidu d'évaporation qui ne doit pas être très sensible, devrait être complété par l'indication du poids maximum qu'il peut présenter.

Le poids ne devrait pas être supérieur à 1 p. 100, soit 0 gr. 05 pour 5 grammes d'essence.

---

(1) Bulletin de pharmacie du Sud-Est, février 1913.

Le troisième essai, relatif à la recherche du pétrole, devra toujours être effectué en prenant toutes les précautions prescrites.

RECHERCHE DES FALSIFICATIONS

Le Codex prévoit par ses essais la possibilité de reconnaître la présence des adultérants les plus couramment employés, mais les falsificateurs ont pu avoir recours à d'autres produits qui ne seraient pas justiciables de ces essais.

Je citerai parmi ceux-ci les essences de pin, de résine et le tétrachlorure de carbone.

L'essence de pin, fournie par le « pinus sylvestris », ne saurait remplacer l'essence de térébenthine pour les usages médicaux. Piest (Chemische Zeitung, 36, 1912, p. 198) préconise pour sa recherche le procédé de coloration suivant, d'une exécution facile. Verser dans un tube à essai 5 centimètres cubes d'essence et 5 centimètres cubes d'anhydride acétique et, en agitant et refroidissant, 10 gouttes d'acide chlorhydrique concentré. Après complet refroidissement, ajouter 5 gouttes d'acide chlorhydrique concentré et agiter une dernière fois. Le liquide s'échauffe et forme une dissolution limpide. L'essence de térébenthine reste limpide, l'essence de pin devient noire.

L'essence de résine peut être décelée par le procédé Grimaldi (Chemische Zeitung, 31, 1907, p. 1148) qui consiste à distiller 100 centimètres cubes, à recueillir 5 fois 3 centimètres cubes, puis, de 5 en 5 degrés, les fractions d'essence distillant avant 170°. Chaque distillat est additionné d'un égal volume d'acide chlorhydrique concentré et d'un fragment d'étain de la grosseur

d'un grain de riz ; chauffer au bain-marie bouillant, secouer au bout de 5 minutes et continuer à chauffer 5 minutes. La présence d'essence de résine se manifesterait par la couleur vert émeraude, que ne donnerait ni l'essence de térébenthine pure, ni les autres adultérants.

Enfin le tétrachlorure de carbone, qui a été employé pour masquer, par sa densité élevée, l'addition d'éther de pétrole, peut être reconnu par la précipitation de chlorure de potassium cristallisé qui se produira en faisant bouillir une essence ainsi falsifiée avec de la potasse alcoolique.

CONCLUSIONS

Il résulte de l'étude de cette essence que la densité et le pouvoir rotatoire fixés par le Codex ne sauraient être maintenus. Les limites de la densité devraient être fixées de 0,860 à 0,871 à + 15°, celles de la déviation polarimétrique de — 20° à — 40° tant que l'essence de térébenthine fournie par le pinus pinaster sera seule officinale.

Cette indication serait supprimée si l'on admettait également comme officinales les essences de pins d'Alep et des variétés américaines « tœda australis », dont les propriétés thérapeutiques ne sont pas très différentes.

Les essais du Codex devraient être complétés par l'indication des limites qui peuvent être tolérées pour l'acidité et le résidu d'évaporation et pourraient comprendre les recherches des essences de pin et de résine et du tétrachlorure de carbone.

Groupe du cadinène

Essence de genièvre

Cette essence renferme une forte proportion de pinène et une quantité élevée de cadinène, sesquiterpène bouillant à 274° C. environ.

Le Codex lui consacre l'article suivant :

« Essence retirée des baies de genièvre commun, par distillation à la vapeur.

Caractères. — L'essence de genièvre est un liquide incolore ou légèrement jaunâtre, d'une densité variant de 0,865 à 0,885 à + 15°, donnant avec cinq fois son volume d'alcool à 95° une solution trouble, et avec son volume de chloroforme ou de sulfure de carbone une solution limpide. »

Cette essence peut être quelquefois verdâtre.

Les limites assignées à sa densité sont celles indiquées par Charabot, la limite inférieure est celle fixée par Gildemeister et Jeancard qui admettent tous deux 0,882 comme limite supérieure.

Mes résultats personnels de 15 analyses ont été un peu différents : 7 essences, soit la moitié environ, ont présenté une densité inférieure à 0,865, descendant à 0,860, et le maximum trouvé fut de 0,878.

Ce chiffre de 0,860 a d'ailleurs été indiqué par Simon, par le deuxième Congrès de la répression des fraudes et par la pharmacopée suisse.

Le Codex ne fait pas mention de la déviation polarimétrique.

Cette déviation, généralement lévogyre, peut atteindre — 18°45' (1).

Gildemeister signale même le cas d'une essence autrichienne, dont il ne garantit cependant pas la pureté, qui présenta une déviation de — 21°20'. Il signale également qu'une déviation dextrogyre de + 8°46' a été observée par les chimistes de Schimmel (Bull. sem., oct. 1907, p. 55) dans une essence d'origine russe qui provenait, pensent-ils, de la distillation d'un mélange de sommités et de baies de genièvre.

J'ai constaté des déviations toujours lévogyres variant de — 5° à — 18°30', et j'estime qu'une déviation dextrogyre doit être due, ainsi que les chimistes de Schimmel l'ont confirmé dans leurs bulletins d'avril 1912 (p. 145) et octobre 1912 (p. 60), à l'addition de feuilles et de rameaux aux baies soumises à la distillation.

L'indication concernant la solubilité dans l'alcool à 95° ne me paraît pas intéressante et je préférerais qu'elle cédât la place à la solubilité dans l'alcool à 90°. Jeancard et Gildemeister mentionnent en effet que cette essence est soluble dans 8 à 10 parties de cet alcool, mais que la solution n'est complète que si l'essence est récemment distillée. J'ai toujours déterminé cette solubilité et trouvé, dans 11 échantillons sur 15, que cette essence était soluble dans 6 à 8 parties de cet alcool ; les 4 autres restèrent incomplètement solubles même dans 20 parties de ce dissolvant.

Il ne sera pas utile, ainsi que je l'ai signalé maintes

(1) Gildemeister. — Les huiles essentielles, 2e édit., t. II, p. 183.

fois, de procéder à la détermination de la solubilité dans le sulfure de carbone, un trouble devant normalement se produire si l'essence a retenu des traces d'eau au cours de la distillation.

RECHERCHE DES FALSIFICATIONS

La falsification, d'ailleurs très fréquente, dont cette essence est l'objet est l'addition d'essence de térébenthine très difficile à reconnaître. Il arrive parfois, et j'ai d'ailleurs eu l'occasion d'analyser une pareille essence, que l'essence de genièvre soit complètement remplacée par de l'essence de térébenthine rectifiée en présence de baies épuisées. L'essence ainsi obtenue présente un parfum rappelant l'essence de genièvre mais conserve le pouvoir rotatoire de l'essence de térébenthine. Une essence ainsi falsifiée présentée comme essence de genièvre, que j'analysai le 20 mai 1913, avait une densité de 0,873, une déviation polarimétrique de — 31°30' et était soluble dans 8 parties et plus d'alcool à 90°. On pourrait avoir recours aussi à la distillation fractionnée qui ne doit pas donner plus de 60 p. 100 de produit passant au-dessous de 165°.

Chevallier et Baudrimont ont signalé la falsification par les essences d'aspic et de lavande. Ces essences ont un parfum et des caractères si différents de l'essence de genièvre qu'une pareille adultération ne me paraît guère possible. L'odeur camphrée et la recherche du cinéol pourront faire reconnaître la première ; quant à l'essence de lavande, son prix actuellement fort élevé ne rend pas probable une addition qui serait facile à reconnaître par l'indice d'éthérification, qui, fixé de 2 à 8 par Gildemeis-

ter (t. I, p. 183), n'a jamais dépassé 10,2 (1) dans l'essence de genièvre.

CONCLUSIONS

L'étude rapide de cette essence me permet de demander que la limite maximum de densité indiquée par le Codex soit abaissée à 0,860 et que la déviation polarimétrique généralement lévogyre ne s'abaisse pas au-dessous de — 21°30'.

Cette essence sera généralement soluble dans 8 à 10 parties d'alcool à 90°.

---

(1) Schimmel. — Bulletin semestriel, octobre 1912, p. 60.

CONCLUSIONS

Dans ce travail, que j'ai l'honneur de présenter comme thèse de doctorat en pharmacie, j'ai résumé les différences trouvées entre les prescriptions du Codex et les résultats de quelques centaines d'analyses personnelles que je fis pendant près de cinq ans.

Dans la première partie, j'ai voulu, pour faciliter au pharmacien la détermination des constantes physiques qu'il n'eût, sans doute, jamais l'occasion de pratiquer sur des essences, lui montrer avec quelle facilité il évaluerait la densité ou la déviation polarimétrique ; je l'ai invité à tenir rigoureusement compte de la température, qui influe beaucoup sur la densité, et j'ai établi, en me basant sur les résultats de M. Charabot et sur ceux de mes analyses, une formule pour ramener à 20° C. la lecture de la déviation polarimétrique.

En étudiant les essais chimiques, j'ai montré combien il était également facile de doser les acides, les éthers, les alcools, les aldéhydes et les phénols.

Dans la seconde partie, j'ai étudié les essences groupées en famille d'après la classification de M. Charabot et préconisé des modifications aux caractères et aux essais fixés par le Codex. Ces modifications font l'objet de conclusions particulières terminant l'étude de chaque essence.

Je crois plus intéressant, au lieu de reprendre ces

conclusions une à une, de condenser dans un tableau d'ensemble les principaux résultats relevés au cours de cette étude. Ce tableau comprend, à côté des données du Codex, les modifications que j'estime nécessaires de préconiser ou d'établir.

Dans une dernière colonne, je rappelle les principales falsifications dont chacune des essences inscrites au Codex peut être l'objet, en ne mentionnant pas la recherche de l'alcool ou des huiles fixes prescrites par notre pharmacopée au cours de l'examen de toute essence.

Je serais trop heureux si cette étude critique, modeste complément de notre Codex, pouvait mieux armer nos confrères contre le fournisseur indélicat qui, en se référant au texte même du Codex, peut parfois falsifier très grossièrement une essence et la garantir conforme aux données officiellement prescrites. C'est ainsi qu'il pourra, sans crainte de poursuites, substituer des terpènes d'orange à l'essence d'orange, de l'aldéhyde benzoïque artificiel additionné de traces d'acide cyanhydrique à l'essence d'amande amère.

Guidé par le même désir de recherche de la vérité scientifique, j'ai estimé que je rendrais service à mes confrères en demandant pour d'autres essences l'élargissement du cadre trop étroit fixé par le Codex, qui ne permet pas à des négociants honnêtes de leur vendre des produits authentiquement purs et souvent de qualité supérieure. C'est ainsi que ces négociants ne peuvent les approvisionner ni en essence de bergamote pure dont la déviation est généralement supérieure à + 16° P., ni en essence de lavande française de qualité supérieure obtenue par traitement rapide à la vapeur d'eau de fleurs de lavande des hauts plateaux des Alpes, car cette essence n'est généralement pas soluble dans 3 parties

d'alcool à 70° et ne peut en conséquence, malgré sa richesse en éthers et la finesse de son parfum qui n'est égalée par aucune autre, avoir droit de place légale dans une officine française.

VU ET BON A IMPRIMER :
Montpellier, le 20 octobre 1919.
Le Président de la thèse,
G. MASSOL.

VU ET APPROUVÉ :
Montpellier, le 20-octobre 1919.
Le Directeur de l'École,
G. MASSOL.

Vu et permis d'imprimer :
Montpellier, le 20 octobre 1919.
Pour le Recteur,
Le Vice-Président du Conseil de l'Université,
S. DAUTHEVILLE.

ESSAIS PHYSIQUES

Famille d'après la classification de Mr Charabot	Nom de l'essence	Coloration		Densité		Déviation polarimétrique à + 20° C		Solub. dans l'alcool		Point de solidification en degrés C		Résidu d'évaporation		ESSAIS CHIMIQUES	PRINCIPALES FALSIFICATIONS
		Codex	Mod. prop.	Codex	Mod. prop.	Codex	Mod. prop.	Codex	Mod. prop.	Codex	Mod. prop.	Codex	Mod. prop.		
ALCOOLS	**Bergamote**.....	Verdâtre ou vert jaunâtre	Sans mod.	0,881 à 0,886 à + 15° C	0,880 à 0,886 à + 15° C	+8° à + 16°	+ 8° à + 25°	En t. pp. ds alc. 95	Sans mod. Sol. ds 1 p. alc. 85 gén. insol. ds 3 à 4 p.			Inf. à 6 °/₀	4 à 6 °/₀	Ethers exprimés en acétate de linalyle Codex : 35 à 40 °/₀ Mod. prop. : 33,5 à 40 °/₀	Ess. de berg. dist., de térébenthine, de citron et de bois de rose. Acétate de terpényle, éthers de la glycérine, éther laurinique
	Lavande	Légèrement jaune	Sans mod.	0,882 à 0,895 à + 15° C	0,880 à 0,895 à + 15° C	Non ind.	— 3° à — 9°	Sol. ds 3 p. alc. 70	Sol. ds 3 p. alc. 70 exig. s[t] pr ess. dont ten. éthers < 40					30 à 40 °/₀ — 28 °/₀ et plus	Ess. de térébenthine, d'aspic, de lav. espagnole et de bois de rose. Acétate de terpényle, éthers de la glycérine, éther laurinique
	Fleur d'oranger	Jaune plus ou moins foncé	Sans mod.	0,875 à 0,880 à + 15° C	0,867 à 0,880 à + 15° C	Non ind.	Faibl. — à + 9°	Sol.ds alc.95	Sans mod. Gén. sol. ds 1 p. alc. 85 et trouble ds 4 à 5 p.					Indice de saponification : Codex : Non ind. — Proposition : Inf. à 55 Ind. de sap. après acétyl. : Codex : Non ind. — Proposition : Inf. à 150	Essences de petit grain, de bergamote et d'orange.
	Rose	Jaune plus ou moins foncé	Jaune plus ou moins foncé parfois verdâtre	0,855 à 0,865 à + 20° C	0,830 à 0,870 à + 20° C	Non ind.	—1°30' à—8°			Trouble au-dessous de + 23°5	Doit se sol. au-dessus de + 18°			Non ind. — Inf. à 17 — Non ind. — Inf. à 231	Essences de palmarosa et de géranium, blanc de baleine.
	Menthe.....	Incolore	Incolore jaune pâle ou jaune verdâtre	0,895 à 0,920 à + 15° C	0,900 à 0,926 à + 15° C	Non ind.	— 6° à — 33°	Sol. ds 4 à 5 p. alc. 70 avec parfois opal.	Sans mod. sauf pour ess. anglaise sol. ds 2 à 3 p. alc. 70					Menthol total : Codex : Non ind. — Mod. prop. : 45 °/₀ et plus	Essences de menthe pouliot, de térébenthine, d'eucalyptus, de moutarde, camphre.
	Santal.....	Jaune pâle	Sans mod.	0,975 à 0,985 à + 15° C	0.974 à 0,985 à + 15° C	— 17° à —19°	— 16° à —19°	Sol. ds 5 p. alc. 70	Sol. ds 4 à 5 p. alc. 70					Indice de saponification : Codex : Non ind. — Mod. prop. : Inf. à 17 Santalol total : Codex : 90 °/₀ et plus — Mod. prop. : Sans mod.	Ess. de santal des Indes occidentales et de bois de cèdre, terpinéol.
ALDÉHYDES	**Amande amère**	Incolore devenant jaunâtre	Sans mod.	1,045 à 1,060 à + 15° C	1,050 à 1,065 à + 15° C	± 0°	± 0°	En t. pp. ds alc. 95 Non ind.	Sans mod. et ds 2 p. alc. 70					Acide cyanhydrique : Codex : Présence — Mod. prop. : Inf. à 5 °/₀ Chlore : Codex : Non ind. — Mod. prop. : Recon. abs.	Essence de térébenthine, ald. benzoïque artificiel, nitrobenzène, alcool benzylique.
	Cannelle	Jaune clair	Sans mod.	1,024 à 1,040 à + 15° C	Sans mod.	Faibl. —	Faibl. — à — 1°	En t. pp. ds alc. 90 Non ind.	Sans mod. et ds 2 à 3 p. alc. 70			Non ind.	Inf. à 10 °/₀	Aldéhydes : Codex : 65 à 75 °/₀ — Mod. prop. : 55 à 75 °/₀ Eugénol : Codex : Non ind. — Mod. prop. : 4 à 8 °/₀	Essence de cannelle de Chine, de feuilles de cannelle, terpènes de girofle, colophane.
	Citron	Légèrement jaunâtre	Sans mod.	0,857 à 0,862 à + 15° C	0,857 à 861 à + 15° C	+57° à +67° Différence entre la déviation de l'ess. et celle du 1[er] 1/10 Inf. à 5°	+55° à +63° Inf. à 5°30'	Sol. avec souvent lég. trouble ds 5 p. alc. 95	Sans mod.			Non ind.	2 à 3,5 °/₀		Essence de térébenthine, terpènes de citron, huile de paraffine.
	Orange	Jaune pâle	Sans mod.	0,848 à 0,853 à + 15° C	Sans mod.	Sup. à +95° Différence entre la déviation de l'ess. et celle du 1[er] 1/10 Non ind.	+95° à +99° Inf. à 2°	Sol. ds 4 p. alc. 95	Sans mod.			Non ind.	1,5 à 4 °/₀		Essence de térébenthine et terpènes d'orange.
CÉTONE	**Romarin**	Incolore ou légèr. jaune	Sans mod.	0,900 à 0,920 à + 15° C	0,896 à 0,920 à + 15° C	Dextrogyre	Faibl. — à + 16°30'	Sol. ds 0 p. 5 alc. 90	Sans mod.					Alcool total en bornéol : Codex : Non ind. — Mod. prop. : Plus de 9 °/₀	Essence de térébenthine, camphre.
PHÉNOLS	**Thym**	Incolore ou jaune pâle	Jaune pâle à rouge brun	0,909 à 0,950	0,905 à 0,950 à + 15° C	Non ind.	Faibl. active	Sol. ds 3 p. alc. 78	Sans mod.					Phénols : Codex : 20 environ à 30 °/₀ — Mod. prop. : 18 à 70 °/₀	Essence de térébenthine, camphre.
	Girofle	Jaune clair se foncant avec le temps	Sans mod.	1,055 à 1,068 à + 15° C	1,045 à 1,068 à + 15° C	Faibl. —	Faibl. — à — 1°	Sol. ds 2 p. alc. 70	Sol. ds 2 p. et plus alc. 70					D'après car. : 70 à 85 °/₀ — D'après dos. : Min. : 80 °/₀ — Mod. prop. : 70 à 92 °/₀	Essence de térébenthine, de bois de cèdre, de copahu, terpènes de girofle.
	Anis.....	Incolore	Sans mod.	0,980 à 0,990 à + 17° C	0,980 à 0,990 à + 20° C	Faibl. —	Faibl. — à — 2°	Sol. ds 3 p. alc. 90	Sol. ds 3 p. et plus alc. 90	+14° à +18°	+17° à +19°				Essence de térébenthine, de fenouil, de bois de cèdre, cédrol, blanc de baleine.
	Badiane.....	Incolore	Sans mod.	0,980 à 0,990 à + 15° C	Sans mod.	Faibl. —	+0°36' à—2°	Sol. ds 3 p. alc. 90	Sol. ds 3 p. et plus alc. 90	Se solidifie au-dessous de +15°	Min.+ 15°				Essence de térébenthine, de fenouil, de bois de cèdre, cédrol, blanc de baleine.
CINÉOL	**Eucalyptus**	Jaunâtre	Jaunâtre, incolore ou jaune verdâtre	0,910 à 0,930 à + 15° C	0,910 à 0,930 généralement 0,920 à 0,926 à + 15° C	Lég. +	Faibl. + à + 6°	En t. pp. ds alc. 95 Non ind.	Sans mod. et ds 2 à 4 p. alc. 70					Eucalyptol : Codex : Non ind. — Mod. prop. : Min. 50 °/₀	Essence de térébenthine et de copahu.
TERPÈNES	**Térébenthine** ..	Incolore	Sans mod.	0,864 à + 15° C	0,860 à 0,871 à + 15° C	Pouv. rot. mol. sp. — 40°32	Ne pas ind.	Sol. ds 7 p. alc. 90	Sol. ds 5 à 8 p. alc. 90					Acidité : Codex : Neutre — Mod. prop. : I. A. ≤ 1,5	Pétrole, essences de pin et de résine, tétrachlorure de carbone.
	Genièvre	Incolore ou légèrement jaunâtre	Incolore, jaunâtre ou verdâtre	0,865 à 0,885 à + 15° C	0,860 à 0,880 à + 15° C	Non ind.	Gén. lévogyre inf. à—21°30'	Sol. ds 5 p. avec trouble ds alc. 95	Sans mod. et gén. sol. avec trouble ds 8 à 10 p. alc. 90						Essence de térébenthine, d'aspic et de lavande.

TABLE DES MATIÈRES

Pages

INTRODUCTION 5

PREMIÈRE PARTIE

Méthodes analytiques

CHAPITRE PREMIER. — ESSAIS PHYSIQUES 13
Densité 13
Déviation polarimétrique 18
Solubilité dans l'alcool 23
CHAPITRE II. — ESSAIS CHIMIQUES 25
Dosage des acides 26
Dosage des éthers 27
Dosage des alcools 29
Dosage des aldéhydes 31
Dosage des phénols 32

DEUXIÈME PARTIE

Etude particulière des essences inscrites au Codex français
(Edition 1908)

CHAPITRE PREMIER. — FAMILLE DES ALCOOLS TERPÉNIQUES ET DE LEURS ÉTHERS 35
Groupe du linalol 36
Essence de bergamote 36
Essence de lavande 48
Essence de fleur d'oranger 55
Groupe du géraniol et du citronellol 60
Essence de rose 60
Groupe du menthol 65
Essence de menthe 65

Pages

Groupe des alcools sesquiterpéniques. — Santalol 72
Essence de santal 72

CHAPITRE II. — Famille des aldéhydes 77
Groupe de l'aldéhyde benzoïque 77
Essence d'amande amère 77
Groupe de l'aldéhyde cinnamique 82
Essence de cannelle de Ceylan 82
Groupe du citral et du citronellal 86
Essence de citron 86
Essence d'orange 91

CHAPITRE III. — Famille des cétones 95
Groupe du camphre 95
Essence de romarin 95

CHAPITRE IV. — Famille des phénols 100
Groupe du thymol et du carvacrol 101
Essence de thym 101
Groupe de l'eugénol 107
Essence de girofle 107
Groupe de l'anéthol 113
Essence d'anis 113
Essence de badiane 119

CHAPITRE V. — Famille du cinéol 124
Essence d'eucalyptus 124

CHAPITRE VI. — Famille des terpènes et des sesquiterpènes 130
Groupe du pinène 130
Essence de térébenthine 130
Groupe du cadinène 135
Essence de genièvre 135

Conclusions 139